КАДЕМИЯ НАУК СССР
НСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

ЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
60609—64058

*

№ 19 1956
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 60609—64058 **№ 19** **10 октября 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

60609. Роль химии в народном хозяйстве. Некрасов Н., Партийная жизнь, 1956, № 11, 63—66

60610. Периодический закон Менделеева — самое крупное открытие в теоретической химии XIX века. Креч Э. И., Тр. Харьковск. авиац. ин-та, 1955, вып. 16, 55—66

60611. Искусство приготовления спиртных напитков в древнем Китае. Ван Цинь-си (中國古代造酒的化學工藝・王琴希), 化學通報, Хаусюэ тунбао, 1955, № 10, 634—638 (кит.)

60612. Базельские мыловары XVI—XIX вв. Юнгкунц (Seifensieder im alten Basel. Jungkunz Rob.), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1956, **82**, № 11, 292 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

60613. К 100-летию открытия одного из первых синтетических красителей. Богословский Б. М., Текстильная пром-сть, 1956, № 5, 39

Заметка, посвященная В. Г. Перкину, в связи со 100-летием открытия им мовеина. См. также РЖХим, 1956, 57094, 57095. Д. Т.

60614. Творческая жизнь Перкина. Моррис (The genius of Perkin. Morris Laurence E.), Dyer, 1956, **115**, № 10, 747—764 (англ.)

Подробная биография и сведения о научной и промышленной деятельности. Приведены портреты, иллюстрации. Д. Т.

60615. Перкин и промышленность красителей в Англии. Брайтман (Perkin and the dyestuffs industry in Britain. Brightman R.), Nuatre, 1956, **177**, № 4514, 815—821 (англ.)

60616. Вильям Генри Перкин. Зарождение промышленности синтетических красителей. Саймонсен (Sir William Henry Perkin. The birth of the synthetic dyestuff industry. Simonsen John), Research, 1956, **9**, № 5, 166—169 (англ.)

60617. 25-летие Московского технологического института пищевой промышленности. — Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 16—19

60618. Тридцатипятилетие Ивановского химико-технологического института.—Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 3—5

60619. Огюст Лоран, основатель органической химии, основоположник атомной теории. Штумпер (Augustin Laurent, fondateur de la chimie organique, pionnier de la doctrine atomique 1807—1853. Stumper Robert), Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 593—601 (франц.; рез. англ., исп.)

Отмечается значение и широта научной деятельности О. Лорана (1807—1853), в особенности важность его вклада в совместную работу с Ш. Жераром. Использованы новые документы. Д. Т.

60620. Памяти Чарлза Палача. Фронделл (Memorial of Charles Palache. Frondel Clifford), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3—4, 306—314 (англ.)

Ч. Палак (1869—1954) — видный американский кристаллограф и минералог. Д. Т.

60621. Памяти Олтона Гейбриэла. Мак-Вей (Memorial of Alton Gabriel. McVay T. N.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3—4, 297—300 (англ.)

Олтон Гейбриэл (1902—1954) — специалист в области хим. микроскопии и петрографии. Д. Т.

60622. Памяти Джона Патнама Марбла. Фошаг (Memorial of John Putnam Marble. Foshag William F.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 3—4, 301—305 (англ.)

Дж. П. Марбл (1897—1955) — видный американский геохимик. Д. Т.

60623. Гарольд Августин Темпани. Расселл (Harold Augustine Tempany. Russell E. John), J. Chem., Soc, 1956, Apr., 1090—1092 (англ.)

Некролог Г. А. Темпани (1881—1955), специалиста в области агрохимии. Д. Т.

60624. Салах Эддин Саид эль-Ваккад [Некролог]. Мусса (Salah Eldin Said El Wakkad. Moussa A. A.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1086—1087 (англ.)

Салах Эддин Саид эль-Ваккад (1918—1955) — профессор неорганич. и физ. химии Каирского ун-та, исследователь в области электрохимии. Д. Т.

60625. Бернард Жак Флуршейм. Инголд (Bernard Jacques Flurscheim. Ingold C. K.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1087—1089 (англ.)

Краткий очерк жизни и научной деятельности Б. Ж. Флуршейма (1874—1955), известного главным образом своими работами по теоретич. вопросам органич. химии. Д. Т.

60626. Филип Руфус Картер. Хей (Philip Rufus Carter. Hey D. H.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1086 (англ.)

Некролог Ф. Р. Картера (1921—1955), исследователя в области органич. и аналитич. химии. Д. Т.

60627. Алексей Алексеевич Копьев.—Текстильн. пром-сть, 1956, № 6, 70

Некролог профессора А. А. Копьева (1905—1956), исследователя в области хим. технологии текстильных материалов. Д. Т.

60628. **Луи Дизеран.** — (Louis Diserens.—), Teintex, 1956, 21, № 4, 293 (франц.)

Некролог Л. Дизерана (1891—1956), специалиста в области крашения и хим. обработки текстильных материалов. Д. Т.

60629. **Лауреат Национальной премии Макс Фольмер. Швабе** (Nationalpreisträger Max Volmer Schwabe R.), Chem. Technik, 1956, 8, № 3, 183—184 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 15161, 15162.

60630. **План учебника по методике преподавания химии. Реннеберг** (Entwurf eines Lehrbuches für die Methodik des Chemieunterrichts. Renneberg Werner), Chem. Schule, 1954, 1, № 2, 76—79 (нем.)

60631. **О Всекитайском совещании по обмену опытом преподавания общей химии в высших технических учебных заведениях. Сун Синь-ци** (全國高等工業學校普通化學教學經驗交流會的介紹・床心琦)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 599—601 (кит.)

Рассматриваются вопросы лекционного преподавания, демонстрационных опытов и практических занятий. Д. Т.

60632. **К вопросу о научности в преподавании химии в неполной средней школе. Шустер** (Zur Frage der Wissenschaftlichkeit im Chemieunterricht der Mittelstufe. Ein Beitrag zur Lehrplandiskussion. Schuster Werner), Chem. Schule, 1954, 1, №3, 124—127 (нем.)

Рассматриваются: молекулярное или атомарное строение простых газов, валентность, сведения о строении атома, электролиз; основным критерием автор считает возрастные особенности учащихся, а не точность понятий и определений. М. С.

60633. **Расширение политехнических знаний в процессе преподавания химии. Шейхет К. А.** (Лэржиря оризонтулуй политехник ын легэтурэ ку предаря кимией. Шейхет К. А.), Ынвэцэторул советик, 1956, № 1, 36—41 (молд.)

60634. **Пояснения к переработанному плану курса химии для IX—XII классов средней школы. Тике** (Erläuterungen zum überarbeiteten Chemielehrplan für Oberschulen Thieke Boris), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 13—19 (нем.)

60635. **Об ответах на вопросы учащихся. Лю И-цзинь** (關於回答同學問題的幾點體會・劉亦琎)，化學通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 613—615 (кит.)

Методическая статья. Д. Т.

60636. **Об улучшении методики повторения химии в средней школе с учетом опыта советских педагогов. Чжао Су-шэн,** (在蘇聯專家的指導下，我怎樣改進了«複習提問»・趙蘇生)，化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 602—606 (кит.)

60637. **«Периодическая законность для химических элементов». Об одной работе Д. И. Менделеева. Линке** («Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente». Über eine Arbeit von D. J. Mendelejew. Linke Heinz), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 89—95 (нем.)

Подробно рассматривается статья Д. И. Менделеева в Annalen der Chemie und Pharmacie, 1872 г. М. С.

60638. **Новый вариант периодической таблицы. Штойе** (Eine neue Darstellung des Periodensystems. Stoye K.), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 32—34 (нем.)

Специальный вариант для изучения строения атома в XII классе (курсы физики и химии), наглядно показывающий подуровни электронных оболочек. М. С.

60639. **К вопросу о строении элементов и о периодической системе. Пихт** (Zum Aufbau und zum Periodensystem der Elemente. Picht Johannes), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 120—124 (нем.)

Автор отмечает, что предложенная Штойе (см. предыд. реф.) таблица периодич. системы не отличается по существу от излагаемой в лекциях автора; приведена циклич. схема автора, а также табличная форма, в которой элементы первой и второй (включая He) групп расположены с правого края. Инертные газы (и в скобках He) помещены в VIII группе. М. С.

60640. **Составные учебные таблицы по химии. Томассен** (Aufbaulehrtafeln für den Chemieunterricht. Thomassen Hans), Chem. Schule, 1954, 1, № 2, 79—82 (нем.)

Издаются таблицы, состоящие из частей, на которых показаны отдельные стадии хим.-технологич. процессов; части можно собрать на раме в общую схему. Приведены фото таблиц: синтез NH_3 по Габеру — Бошу и произв-во H_2SO_4 по контактному способу. М. С.

60641. **Вспомогательный прибор для сборки опытных установок. Брач** (Ein Hilfsgerät zum Aufbau von Versuchsanordnungen. Bratsch Paul), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 129—130 (нем.)

Решетчатый поднос из деревянных планок с деталями для крепления аппарата Киппа и других приборов; собранная установка переносится к месту демонстрации. М. С.

60642. **O_2 или O при преподавании в VII классе? Фишер** (O_2 oder O im Unterricht der 7. Klasse? Fischer Günter), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 27—28 (нем.)

Автор доказывает необходимость давать понятие о составе молекул простых газов на примере образования H_2O из H_2 и O_2, CuO из Cu и O_2, MgO из Mg и O_2 (тема «Молекулы и атомы»). М. С.

60643. **О методике преподавания темы «Вещество и его свойства; молекула» в неполной средней школе. Тянь Гуань-шэн, Ли Чжэнь-цзе, Вань Мин-шао, Хуан Чунь-яо** (初中化學«物質及其性質.分子»的教學研究.田冠生，李廣傑，王明韶，黃純堯)，化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 432—434 (кит.)

60644. **Катализ. Остервальд** (Katalyse. Osterwald Rolf), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 107—117 (нем.)

Основные сведения по теории катализа, используемые при преподавании химии в средней школе. М.С.

60645. **Изучение комплексных солей в курсе химии средней школы. Янс** (Die Behandlung der Komplexsalze im Unterricht. Jahns Hans-Joachim), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 102—107 (нем.)

Методические указания к проведению занятий в классе XIB. М. С.

60646. **Раздел «Сера и ее важнейшие соединения» в курсе химии неполной средней школы. Нейхёйзер** (Die Stoffeinheit «Der Schwefel und seine wichtigsten Verbindungen» im Chemieunterricht der Grundschule. Neuhäuser Adolf), Chem. Schule, 1954, 1, № 2, 41—60 (нем.)

Подробные методики 11 уроков. М. С.

60647. **Опыты по разделу «Процессы горения» (VII класс). Гёттель** (Versuche zum Kapitel «Verbrennungserscheinungen» (7. Schuljahr). Göttel Werner), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 7—13 (нем.)

Описание 7 опытов и уточнения некоторых опытов, приведенных в учебнике. М. С.

60648. **Как провести опыт горения водорода в кислороде. Чэнь Го-цин** (怎樣做氫在氧中燃燒實驗的・(程國鈞，學化通報，Хуасюэ тунбао, 1955, № 8, 501 (кит.)

Описана простая установка с использованием лампового стекла. Д, Т.

60649. **О вопросах, часто возникающих при проведении практических занятий по химии, и об их разрешении.** Чжэн Гун-яо (談談在幾個化學實驗中常常遇到的問題和解決的辦法・ 張攻堯), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 8, 497—498 (кит.,

Рассматриваются: получение H_2, опыты с O_2, возгонка иода, взаимодействие фосфорной к-ты с известковой водой. Д. Т.

60650. **Практические занятия при изучении химии в неполной средней школе.** Хейер (Schülerübungen im Chemieunterricht der Grundschule. Heyer Charlotte), Chem Schule, 1954, 1, № 1, 2—7 (нем.)

Занятия проводятся с 30 учениками группами по 2—3 человека. Приведено описание 21 опыта по темам: сера, углерод и их соединения; даны указания по ведению и проверке записей. М. С.

60651. **О демонстрации опыта образования сернистого железа.** Чжэн Жуань-чжэнь (介紹«硫化亞鐵» 演示的一點經驗・ 鄭瑞珍), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 440 (кит.)

60652. **Количественные опыты с двуокисью серы и сернистой кислотой.** Гёттель (Quantitative Versuche mit Schwefeldioxyd und schwefliger Säure. Göttel Werner), Chem. Schule, 1954, 1, № 2, 61—75 (нем.)

Приведено подробное описание опытов: синтез SO_2 (весовой и объемный варианты, определение мол. веса), р-римость SO_2 в H_2O, свойства H_2SO_3 (окисление перекисью водорода и титрование щелочью, иодометрич. титрование, окисление кислородом), определение SO_2 в газе от обжига пирита. М. С.

60653. **Получение этилена в школьном опыте.** Градецкий, Юст (Die Darstellung des Äthens im Schulversuch. Hradetzky Albert, Just Manfred), Chem. Schule, 1954, 1, № 1, 28—32 (нем.)

Этанол наливают в пробирку с отводной трубкой, помещенную в стакан с кипящей водой, пары этанола пропускают через нагреваемую трубку с катализатором ($Al_2(SO_4)_3$ на пемзе). М. С.

60654. **Катионитный фильтр.** Науман (Das Kationenfilter. Naumann Carl W.), Chem. Schule, 1954, 1, № 1 20—26 (нем.)

Описаны учебный прибор для поглощения ионов Cu, $Cu(NH_3)_4$, Ca и Cr, его применение и регенерация фильтра. Ионитом служит вофатит. М. С.

60655. **О получении поваренной соли из натрия и концентрированной соляной кислоты.** Ренneберг, Людвиг (Zur Salzbildung aus Natrium und konzentrierter Salzsäure. Renneberg Werner, Ludwig Gerhard), Chem Schule, 1954, 1, № 3, 117—119 (нем.)

Для предупреждения возможности взрыва необходимо применять чистую конц. HCl (уд. в. 1,19) и тщательно удалять корочку и керосин с Na, беря его в виде кубиков размером с чечевицу. Недопустимо заменять HCl на H_2SO_4. Опыт проводят как взрывоопасный. Указаны темы VII — X классов, где следует использовать этот опыт. М. С.

60656. **Как мы работали с кружком «Юные химики».** Мёле (Wie wir mit unserer Arbeitsgemeinschaft «Junge Chemiker» arbeiteten. Möhle Horst), Chem. Schule, 1954, 1, № 3, 95—101 (нем.)

Из опыта работы с учениками VII и VIII классов: лабораторная работа, доклады, экскурсии, открытые собрания; результаты внешкольной работы. М. С.

См. также: Теория размерностей 60660. Предмет и границы физ. химии 60659. Вопр. терминол., классиф. 61296, 62516, 63992. История: хемилюминесценция 61113; вольфрам 61276; сернокислотное произ-во 62062; азотная пром-сть 62065; керамика 62279; очистка сточных вод 62475—62478. Персоналии: Раздзишевский Б. 61113. Институты: Н.-и. ин-т жир. пром-сти 63463. Ассоциации: минералогия 60837; керамика 62292, 62303; текст. пром-сть 62849. Конференции: полярография 61185, 61198; макромол. химия 61691; пром. химия 62053, керамика 62292, 62303; текст. пром-сть 62849; эф. масла и душ. в-ва 63035. Преподавание: уч. горячая лаборатория 61995. Уч. лит-ра: физ. химия 60661; электрохимия 61197; общ. хим. технол. 62058; гальваностегия 62215; технол. силикатов 62389, 62392, 62393; технол. воды 62499, 62500. Справочники: отделка металлов 62216; пищ. пром-сть 63740

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

60657. **Journal of Neurochemistry (Журнал нейрохимии)**; London, Pergamon Press Ltd. (4 & 5 Fitzroy Square, London W. 1) (англ.)

Выходит с 1956 г. ежеквартально. Подписная плата за год 5 ф. ст., для индивидуальных подписчиков $3^1/_2$ ф. ст. (Сокращ. название в РЖ—J. Neurochem) Д. Т.

60658. **Химия и технология силикатов.** Сб. перев. из ин. период. лит. М., Изд-во ин.лит.

Серия сборников под ред. действ. члена АН УССР П. П. Будникова. Выходит с 1956 г. Цена сб. №1 6 руб.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

60659. **О предмете и границах физической химии.** Герасимов Я. И., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 133—142

Статья, написанная на основе доклада, прочитанного на заседании Ученого совета отделения физ. химии хим. факультета МГУ. В. Ш.

60660. **О выборе зависимостей и основных единиц в теории размерностей.** Сато (次元解析における關係因子と基本單位 の選定について・佐藤敬夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 2, 85—91 (япон.)

60661 К. **Руководство для лабораторных работ по физической химии. Изд. 2-е, перераб.** (Návody pro laboratorní cvičení z fysikalni chemie. 2. přeprac. vyd. Praha, SNTL, 1955, 80 s., il., 5, Kčs.) (чеш.)

АТОМНОЕ ЯДРО

60662. **Оболочечная модель с промежуточной связью для Be^9.** Френч, Халберт, Пандия (Intermediate coupling shell model for Be^9. French J. B., Halbert E. C., Pandya Sudhir P.), Phys. Rev., 1955, 99, № 5, 1387—1392 (англ.)

Оболочечная модель с промежуточной связью применяется для вычисления схемы уровней ядра Be^9. При вычислении учитывается спин-орбитальная связь. Теория правильно предсказывает положение пяти уровней. Вычисленный магнитный момент основного состояния

Be^9 совпадает с экспериментальным при двух величинах параметра спин-орбитальной связи. Вычисление квадрупольного момента ядра Be^9 также находится в согласии с эксперим данными. Были также вычислены относительные сечения р-ций B^{10} (n,d) Be^{9*} и B^{10} $(p,d)B^9$, ведущих к образованию различных возбужденных состояний ядер Be^9 и B^9. Приписаны следующие спины: первое возбужденное состояние с E 1,8 *Мэв* должно иметь спин $1/2^-$, второе возбужденное состояние с E 2,43 *Мэв* — спин $5/2^-$, состояние с E 4,8 *Мэв* — спин $3/2^-$ и первое состояние с T 3/2, находящееся при E 15,0 *Мэв* — спин $3/2^-$. А. Б.

60663. **Зависимость среднего времени жизни смеси μ-мезонов от атомного номера поглотителя. Бисвас** (The dependence of the composite mean life of mu-mesons on the atomic number of the absorber. Biswas N. N.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 11, 527—533 (англ.)

Проведены измерения среднего времени жизни смеси μ-мезонов (μ^+ и μ^-). Зависимость смешанного среднего времени жизни от Z в интервале от Z = 6 до Z = 16 описывается эмпирич. ф-лой $\tau \pm = (2,50—0,065\ Z)$ μ сек. Р. Ф.

60664. **Распад Al^{25}. Штрибель** (Zum Zerfall des Al^{25}. Stribel Th.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 2, 166—167 (нем.)

Исследован распад Al^{25} с $T_{1/2}$ 7,6 сек. γ-Спектр Al^{25} исследован с помощью люминисцентного спектрографа. Показано, что около линии с E 0,51 *Мэв* нет других линий. Г. С.

60665. **Источник Si^{32} в природном кремнии. Туркевич, Томпкинс** (A search for Si^{32} in natural silicon. Turkevich A., Tompkins Althea), Phys. Rev., 1953, **90**, № 2, 247 (англ.)

Проведено радиохим. исследование на присутствие 25-дневного P^{33} двух образцов кварца, подвергнутых интенсивному нейтронному облучению. Обнаружен лишь P^{32}, доставляемый исключительно примесями. Учитывая предел чувствительности метода и условия анализа и принимая сечение нейтронного захвата для Si^{32} 0,05, авторы нашли верхний предел распространенности Si^{32} в природном кремнии равным $4\cdot10^{-6}$%. Р. Ф.

60666. **Радиоактивный Ca^{47}. Лайон, Хандли** (Radioactive Ca^{47}. Lyon W. S., Handley T. H.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1280—1283 (англ.)

Исследовался радиоактивный изотоп Ca^{47} ($T_{1/2}$ 4,5дня) с целью уточнения характеристик распада. Образцы приготовлялись при бомбардировке CaO протонами 14 *Мэв* и путем облучения тепловыми нейтронами образца обогащенного Ca^{46} до 9,6%. Найдены две β-группы с энергиями и интенсивностями соответственно: 0,70± ±0,02 (76±6%); 1,9±0,2 *Мэв* (24±6%) и три γ-линии 1,29; 0,812; 0,500 *Мэв* с абс. интенсивностями 71 ± 6; 5 ± 0,5; 5 ± 0,5%. Методом совпадений установлено, что γ-излучение сопровождает β-переход 0,70 *Мэв*, причем γ-линии 812 и 500 *кэв* являются каскадными.. И. С.

60667. **Семь новых изомеров с $10^{-5} \leqslant T_{1/2} \leqslant 10^{-7}$ сек. Вигорс, Аксел** (Seven new isomers with half-lives between 10^{-5} and 10^{-7} second. Vegors Stanley H., Jr. Axel Peter), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 1067—1073 (англ.)

Проводились систематич. поиски изомеров с $T_{1/2}$ 10^{-5}—10^{-7} сек. Изомеры получались облучением образцов тормозным излучением из бетатрона на 22 *Мэв*. Найдены новые изомеры As, Mo, Pd, W, Tl и Bi с $T_{1/2}$ **12** 000±3000; 16,5±1,2; 33±6; 16,0±1,0; 6,5±5; **2700**±250 μсек. Найден также $T_{1/2}$ Y^{88m}, равный 287± ±15 μсек. Г. С.

60668. **Отношение вероятностей K захвата и позитронного распада для переходов первого запрещения в Rb^{84} и относительные вероятности L- и K-электронных захватов. Уэлкер, Перлман** (K-Capture-positron ratios for the firstforbidden transitions of Rb^{84} and the relative probabilities of L- and K-electron capture. Welker Joan P., Perlman M. L.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 1, 74—80 (англ.)

Были изучены излучения из Rb^{84}. С целью проверить выводы теории β-распада предпринято детальное исследование схемы распада Rb^{84}. Согласно предварительным данным, в этом случае имеет место β^+-переход в основное состояние Kr^{84} с $E_{\beta\ макс} = 1,63$ *Мэв* типа $\Delta I = 2$ «да» и β^+-переход в первое возбужденное состояние ($E_1 = 0,89$ *Мэв*) с $E_{\beta^+\ макс} = 0,89$ *Мэв* $\Delta I = 0$ «да». Rb^{84} получался путем облучения Br^{81} α-частицами с E 14,5 *Мэв* в р-ции Br^{81} $(n,\ \alpha)$ Rb^{84}. Поскольку вероятность конверсии мала и могла объяснить не больше 1/200 части наблюдаемой интенсивности, группа электронов была идентифицирована как группа 0,44 *Мэв* β^--частиц распада $Rb^{84}_{37} \to Sr^{84}_{38}$. Приведена схема распада. Д. Г.

60669. **Излучение долгоживущего Tc^{98*} Катков** (Radiations from long-lived Tc^{98*}. Katcoff Seymour), Phys. Rev., 1955, **99**, № 5, 1618 (англ.)

Новый изотоп β-активного Tc был выделен из Ru, облученного нейтронами. Преобладающая активность приписана изомеру Tc^{97m}, с $T_{1/2}$ 90 дней. Энергия изомерного перехода равна 100 *кэв*. Полная энергия распада 1,7 *Мэв* (0,3 + 0,65 + 0,74 *Мэв*). Последний изотоп хорошо изучен и имеет малый $T_{1/2}$. В. С.

60670. **Схема распада In^{107}. Кассатт, Мейнк** (Decay scheme of In^{107}. Cassatt Wayne A., Jr, Meinke W. Wayne), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1372—1373 (англ.)

In^{107} с $T_{1/2}$ 33 мин., образованный бомбардировкой протонами Cd, изучался с помощью люминесцентного спектрометра. Найдена γ-линия с E 0,22 *Мэв*, связанная с испусканием β^+ с E 2 *Мэв*. Приведена схема распада. Г. С.

60671. **(γ, α)-Процессы в тяжелых и среднетяжелых элементах. Хейнрих, Вефлер, Вальтер** (γ,α-Prozesse an mittelschweren und schweren Elementen. Heinrich F., Wäffler H., Walter M.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 1, 3—36 (нем.; рез. англ.)

Приведены (γ, α)-выходы, вызванные тормозным излучением с E 31 *Мэв*, в V^{51}, Ge^{73}, In^{115}, Sb^{121}, Tl^{203}. Были найдены отношение (γ, α)/(γ, n)-распадов для этих ядер. Г. С.

60672. **Атомный вес членов радиоактивной цепи Sb $T_{1/2}$ 2 мин → Te $T_{1/2}$ 7,77 часа → J $T_{1/2}$ 2,25 часа. Флеминг, Тод** (The mass assignment of the chain 2 min. Sb → 77,7 hr. Te 2. 25 hr. I. Fleming W. H., Thode H. G.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 408—409 (англ.)

Измерение $T_{1/2}$ Xe^{132}, равного 75 час., подтверждает значение $T_{1/2}$ 2 мин.; 77,7 часа и 2,25 часа для Sb^{132}, Te^{132} и J^{132} соответственно. Г. С.

60673. **Относительные выходы изотопов Xe при расщеплении Pu. Флеминг, Тод** (The relative yields of the isotopes of xenon in plutonium fission. Fleming W. H., Thode H. G.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 193—200 (англ.)

Определены относительные выходы Xe^{131}, Xe^{132}, Xe^{134}, Xe^{136} и Xe^{133} из расщепления Pu^{239}. Отношения $Xe^{133} + Xe^{133m}/Xe^{134}$ 0,4663±0,0009; 0,4131±0,0005, хорошо согласуются с теоретич. данными. Г. С.

60674. Исследования J^{128}. Бенцер, Фаррелли, Кортс, У (Investigations of I^{128}. Benczer N., Farrelly B., Koerts L., Wu C. S.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 1027—1030 (англ.)

β^-, γ-распад и захват электронов J^{128} исследовались с помощью соленоидального магнитного спектрометра, одноканального люминесцентного спектрометра, многоканального люминесцентного спектрометра и пропорционального счетчика. Найдены три группы β^--излучения с E 2,120; 1,665 и 1,125 *Мэв* и четыре группы γ-излучения с E 0,455; 0,540; 0,750 и 0,990 *Мэв*. Показано, что электронный захват составляет 6,4% от всего излучения. Предложена схема распада. Г. С.

60675. Запрещенные β-переходы с большой энергией из Cs^{134} с $T_{1/2}$ 2,3 часа; Co^{60} с $T_{1/2}$ 5,3 года; Sc^{46} с $T_{1/2}$ 84 дня и Hg^{203} с $T_{1/2}$ 47,9 часа. Вулфсон (High-energy forbidden β-ray transitions from Cs^{134} (2,3 yr.), Co^{60} (5,3 yr.), Sc^{46} (84 d.), and Hg^{203} (47,9 d.). Wolfson J. L.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 3, 256—264 (англ.).

Найдены β-переходы из Co^{60} с $T_{1/2}$ 5,3 лет и Sc^{46} с $T_{1/2}$ 84 дня с E 1478±6 лет и 1475±6 лет соответственно. Были получены запрещенные формы спектров для обоих переходов. Найдены также β-переходы в Sc^{46} с $T_{1/2}$ 84 дня и Hg^{203} с $T_{1/2}$ 47,9 дня с E 1475 и 473 *кэв* соответственно. Г. С.

60676. Сечение захвата нейтронов из реактора Ce^{143} с $T_{1/2}$ 33 часа. Рой, Яффе (Pile neutron capture cross section of 33 HR. Ce^{143}. Roy L. P., Yaffe L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 238—245 (англ.)

Ce^{141} получен последовательными р-циями $Ce^{142}(n, \gamma)Ce^{143}(n, \gamma)Ce^{144}$. Сечение захвата нейтронов, выходящих из реактора Ce^{143} с $T_{1/2}$ 33 часа, определяется отделением дочернего изотопа Pr^{144} с $T_{1/2}$ 17,5 мин. от тщательно очищ. Се. Объем Pr^{144} зависит линейно от квадрата объема нейтронов. Сечения задаются ур-ниями $dQ/dt = nv\,P\sigma_0 - \lambda_1 Q$; $dR/dt = nv\,Q\sigma_1 - \lambda_2 R$, где P, Q, R — объемы Ce^{142}, Ce^{143} и Ce^{144}; nv — поток нейтронов, а $\sigma_0\sigma_1\sigma_2$ — сечение Ce^{142}, Ce^{143} и Ce^{144} соответственно. Показано, что $\sigma_1 = 6{,}0 \pm 0{,}7$ *барн*. Г. С.

60677. Излучение, сопровождающее распад уровней 1^- в четно-четных ядрах. Стивенс, Асаро, Перлман (Radiations from 1^--states in even-even nuclei Stephens F. S., Jr., Asaro Frank., Perlman L.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1543—1545 (англ.)

Исследуются ротационные уровни в деформированном четно-четном ядре. Сравнение с эксперим. данными свидетельствует о том, что уровень 1^- имеет $K=0$, где K — проекция внутреннего момента на ось симметрии ядра, что подтверждает гипотезу Кристи о грушевидной деформации ядер в таких состояниях. В качестве примера приводится схема распада Th^{230}. Р. Ф.

60678. Радиохимическое излучение Tl^{195}, Tl^{197}, Tl^{198m}. Найт, Бейкер (Radiochemical study of Tl^{195}, Tl^{197} and Tl^{198m}. Knight J. D., Baker E. W.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1334—1338 (англ.)

Исследовались изотопы Tl, получающиеся при бомбардировке Hg^{196} дейтронами 20 *Мэв* и Au α-частицами 39 *Мэв*. Обнаружен новый изотоп Tl^{195} с $T_{1/2}$ 12±0,1 часа, измеренным по накоплению химически выделявшейся фракции дочерней Hg^{195}. Таким же методом был измерен $T_{1/2}$ Tl^{197} (2,8±0,2 дня), совпадающий с ранее известным значением. Приведены результаты измерения спектров γ-лучей и конверсионных электронов Tl^{197}, Tl^{198m} и Tl^{198}. Замечено, что Tl^{198m} может распадаться электронным захватом. В. Р.

60679. Исследования β-распада Tl^{208}(ThC''). Демикелис, Риччи, Триверо (Investigations on the β-decay of $^{208}_{81}Tl$ (ThC''). Demichelis F., Ricci R. A., Trivero G.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 2, 377—389 (англ.; рез. итал.)

Исследован β-распад Tl^{208} с $T_{1/2}$ 3,1 мин. Найден β-переход с максим. энергией 2,37 *Мэв* с основного состояния Tl^{208} на первое возбужденное состояние Pb^{208}. Полученные значения $\lg ft$ указывают на первый порядок запрещения переходов с E 2,37; 1,79 для Tl^{208}. Г. С.

60680. Схема распада U^{235}. Юханссон (The decay scheme of uranium 235. Johansson Sven A. E.), Arkiv fys., 1956, **10**, № 2, 97—108 (англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра на совпадениях исследованы γ-лучи U, обогащенного изотопом U^{235}. Обнаружены γ-лучи с E 74, 110, 184, 200, 289 и 382 *кэв*. Детально изучено каскадное γ-излучение. Приведена схема распада. Замечено, что для U^{235} переходы на основное состояние менее вероятны, чем переходы на возбужденные состояния. В случае U^{235} α-излучения разделяются на две группы в зависимости от величины вероятности перехода. Автор считает, что это дает основание полагать, что основное и первое возбужденное состояние U^{235} принадлежат к одной вращательной полосе, а остальные α-излучения образуют другую вращательную полосу. Г. С.

60681. Сечение захвата тепловых нейтронов Np^{237}. Браун, Холл (The thermal neutron capture cross-section of Np^{237}. Brown F., Hall G. R.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 205—208 (англ.)

Изучалась р-ция $Np^{237}(n, \gamma)Np^{238}$. α-Активный Np^{237} с $T_{1/2}$ $(2{,}20\pm0{,}04)\cdot10^6$ лет облучался нейтронами. Кол-во Np^{238} определялось посредством измерения кол-ва дочернего α-активного изотопа Pu^{238} с $T_{1/2}$ 89,6±0,4 лет. Поток нейтронов измерялся с помощью Au-регистраторов. Сечение захвата медленных нейтронов найдено равным 172±7 *барн*. Г. С.

60682. Излучение Pu^{246}. Гофман, Браун (Radiations of plutonium-246. Hoffman D. C., Browne C. I.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 209—218 (англ.)

β- и γ-спектры Pu^{246} изучались с помощью люминесцентных спектрометров, включенных на совпадения. Энергия распада найдена равной 0,400±0,030 *Мэв*, $T_{1/2}$ для Pu^{246} вычислен методом наименьших квадратов и найден равным 10,85±0,02 дня. Предложена схема распада. Г. С.

60683. $T_{1/2}$ α-распада Am^{241}. Холл, Маркин (The alpha half-life of Am^{241}. Hall G. R., Markin T. L.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 3, 202—203 (англ.)

Измерен $T_{1/2}$ α-активного Am^{241}. Измерение велось с помощью пропорционального счетчика с плохой геометрией, предложенного в работе (Hurst R., Hall G. R., Analyst, 1952, **77**, 790). Геометрия счетчика измерена с точностью до 0,15%. $T_{1/2}$ найден равным 461,3±±1,7 года. Г. С.

60684. Отношение вероятностей L- и K-захватов, средние выходы флуоресценции L-оболочки и энергии перехода в захвате электрона. Робинсон, Финк (L/K-capture ratios, mean L-fluorescence yields, and transition energies in orbital electron-capture. Robinson Berol L., Fink Richard W.), Revs. Mod. Phys., 1955, **27**, № 4, 424—430 (англ.)

В кратком обзоре приводятся суммарные данные и анализ для известных в настоящее время ядер, распадающихся путём электронного захвата, схема распада которых проста и хорошо установлена. Р. Ф.

60685. Наблюдение антипротонов. Брейбант, Корк, Хоровиц, Мойер, Меррей, Уол-

лес, Уэнзел (Terminal observations on «antiprotons». Brabant John M., Cork Bruce, Horowitz Nahmin, Moyer Burton J., Murray Joseph J., Wallace Roger, Wenzel William A.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 498—501 (англ.)
Наблюдалась аннигиляция в в-ве антипротонов, открытых недавно Сегре (РЖФиз, 1956, 22045). Полученные результаты хорошо согласуются с предполагаемыми свойствами антипротонов. Г. С.

60686. **Элементарные частицы. Блай** (Elementary particles. Blau Marietta), Fra fus. verden, 1955 (1956), **17**, № 3, 101—110 (англ.)
Обзорная статья. Г. С.

60687. **Функция возбуждения для реакций Al^{27} (p, 3 pn) Na^{24} и C^{12} (p, pn) C^{11} на протонах до 980 *Мэв*. Чаккетт, Чаккетт, Ризбек, Саймендс, Уоррен** (Excitation functions up to 980 MeV for proton induced reactions in ^{27}Al, relative ti ^{12}C (p, pn) ^{11}C. Chackett G. A, Chackett K. F., Reasbeck P., Symonds J. L., Warren J.), Proc, Phys. Soc., 1956, **A69**, № 1, 43—48 (англ.)
Изучалось образование изотопов Mg^{27}, Na^{24} F^{18}, N^{13} и C^{11} из Al и р-ция C^{12} (p, pn) C^{11} при облучении протонами 200—980 *Мэв*. Отождествление изотопов производилось по кривым распада и хим. методами. Обсуждается ход сечений σ_C (C) и σ_{Al} (Na) с ростом энергий протонов. В. М.

60688. **Возможна ли управляемая термоядерная реакция? Тирринг** (Thermonuclear power reactors are they feasible? Thirring Hans), Nucleonics, 1955, **13**, № 11, 62—66 (англ.)
Обзорная статья. Г. С.

60689 К. **К теории деления ядер вблизи порога. Носов В. Г.** (Докл., представл. СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии). М., 1955. 9 стр., Б. ц.

60690 Д. **Определение $T_{1/2}$ спонтанного распада ядер урана с помощью измерения числа осколков, вылетающих из окисла U и урангексафторида. Рейтер** (Bestimmung der Halbwertzeit des spontanen Urankernzerfalls durch Spalttrümmerzählung aus Uranoxyd und Uranhexafluorid im Proportionalzählrohr. Reiter Reinhold. Diss. Naturwiss. F., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 13, 948 (нем.)

См. также: Ядерная аппаратура 61925—61927

АТОМ

60691. **Статистический атом с угловым моментом. Сесслер, Фоли** (Statistical atom with angular momentum. Sessler A. M., Foley H. M.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 366—368 (англ.)
Получено самосогласованное ур-ние для плотности электронов $n(\mathbf{r})$ и потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ статистич. атома с учетом сохранения полного орбитального момента атома **J**. Сохранение момента **J** приводит к тому, что центр шара импульсного ферми-распределения электронов, находящихся в объеме ($d\mathbf{r}$), смещается на величину $D(\mathbf{r})$ относительно начала координат в импульсном пространстве. В таком случае величина кинетич. энергии атома несколько изменяется: $\varepsilon_k = 2/(2\pi h)^3 \int d\mathbf{r} \times \int d\mathbf{p}\,(p^2/2m) = \int d\mathbf{r}\,[p_0^5/10\pi^2 + p_0^3 D^2/6\pi^2]$, где $p_0(\mathbf{r})$ — максим. импульс ферми-распределения, связанный известным образом с плотностью электронного газа в этой точке. Ур-ния для потенциала φ и плотности $n(\mathbf{r})$ получаются обычным путем минимизации функционала $\varepsilon + \lambda J + \mu N$, где $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$; $\varepsilon_p = {}^1/_2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \times [n(\mathbf{r})\,n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|] - \int d\mathbf{r}\,n(\mathbf{r})\,V_N(\mathbf{r})$, где N — полное число электронов, V_N — потенциал ядра, $J = \int d\mathbf{r}\,\mathbf{r} \times \mathbf{D}\,n(\mathbf{r})$, λ и μ — множители Лагранжа. Минимизация приводит к ур-ниям $D(r) = \lambda r \sin\theta$, $J = \lambda \int r^2 \sin^2\theta\, n(r)\,dr$, $n(r) = ({}^1/_3\pi^2)(2\varphi)^{3/2} + ({}^1/_2\pi^2) \times (2\varphi)^{1/2}(\lambda^2 r^2 \sin^2\theta - 2\mu)$. Величина множителя λ обычно мала ($\lambda \approx 0{,}03$); это обстоятельство позволяет развить приближенный метод решения полученного ур-ния путем разложения по степеням параметра λ (в нулевом приближении $\varphi = \varphi_0$, $n(r) = n_0(r)$, где n_0, φ_0 — известные решения ур-ния Томаса — Ферми). С целью получить более точные результаты рассматривается также статистич. атом с угловым моментом и с учетом обмена электронов. В этом случае оказалось невозможным получить ур-ние в простой форме, и сообщаются лишь результаты численного расчета магнитного поля H в области ядра в рамках статистич. теории с учетом и без учета обмена. Результаты представлены в форме графика $H(Z)$ (в приближении без учета обмена $H = ZJ$ $0{,}73 \cdot 10^4$ *гс*). Приводятся для сравнения результаты расчета в приближении Хартри — Фока и эксперим. данные для $Z = 18$, 50 и 80. Отмечается, что порядок величины поля H в обоих приближениях оказывается правильным. В отличие от магнитного поля H расчет константы квадрупольной связи ядра с полем оболочки приводит к величине, которая на два порядка меньше, чем результат расчета Штернхаймера в рамках теории возмущений (Sternheimer, Phys. Rev., 1951, **84**, 244). Д. Г.

60692. **Модель Томаса—Ферми для сжатых атомов. Латтер** (Thomas — Fermi model of compressed atoms. Latter Richard), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 280—292 (англ.)
Приведены результаты численного решения ур-ния Томаса — Ферми для атомной системы при нулевой т-ре. Расчеты, выполненные на электронной счетной машине, охватывают широкий интервал атомного объема: ZV от $7{,}02 \cdot 10^{-30}$ до $1{,}29 \cdot 10^{-14}$ *см*^{3}. Приведенные табличные данные для основных физ. функций могут быть интерполированы с большой степенью точности на промежуточные значения. Ур-ние Томаса — Ферми с обычными граничными условиями решалось в эквивалентном интегральном виде: $\Phi(x) = x^2 + 2a\int_x^1 dy \times (y^2 - x^2)\,\Phi^{3/2}(y)$, где $x^2 = r/r_0$. В качестве исходной функции выбиралось разложение вблизи граничной точки $x = 1$. Результаты сравниваются с эксперим. данными Бриджмена. Оказывается, что при определенном атомном объеме давление систематически завышено, однако при уменьшении объема результаты хорошо согласуются. Автор получил рашение ур-ния Шредингера для изолированных атомов. Собственные значения энергии атомов хорошо согласуются с результатами теории Хартри. А. З.

60693. **Атомные уровни энергии для потенциалов Томаса — Ферми и Томаса — Ферми — Дирака. Латтер** (Atomic energy levels for the Thomas — Fermi and Thomas — Fermi — Dirac potential. Latter Richard), Pys. Rev., 1955, **99**, № 2, 510—519 (англ.)
Вычислены собственные значения ур-ния Шредингера, описывающего движение электрона в поле статистич. атомных потенциалов Томаса — Ферми (Т.-Ф.) и Томаса — Ферми — Дирака (Т.-Ф.-Д.). Автор повторил

с большей точностью вычисление потенциала Т-Ф, произведенное ранее (Miranda C., Mem. Acc. Italia, 1934, 5, 285), и подобрал аналитич. выражение, представляющее потенциал Т.-Ф. с погрешностью, не превосходящей 0,3%: $\Phi(r/\mu) = rV(r)/Ze = 1+0{,}02747\,(r/\mu)^{1/2} + 1{,}243\,(r/\mu) - 0{,}1486\,(r/\mu)^{3/2} + 0{,}2302\,(r/\mu)^2 + 0{,}007298\cdot(r/\mu)^{5/2} + 0{,}006944\,(r/\mu)^3$, где $\mu = 0{,}8853\,a_0 Z^{-1/3}$. Для расчетов принят следующий вид потенциала Т.-Ф., имеющий исправленную асимптотику: $V(r) = Ze\Phi(r/\mu)/r$, при $V(r) > e/r$ и $V(r) = 0$ при бо́льших r. Поправку к потенцилу Ф, исключающую взаимодействие электрона с самим собой (Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. 1951. Изд-во ин. лит., М.), автор считает завышенной и не учитывает ее. Потенциал Т.-Ф.-Д автор аппроксимирует следующей функцией, имеющей исправленную асимптотику: $V = V_{ex} = Ze\Phi \times (r/\mu)/r + (3\cdot 2^{1/2}/4\pi)(Z^{1/2} e/a_0^{1/2})[\Phi(r/\mu)]^{1/2} r^{-1/2}$, при $V_{ex} > e/r$ и $V = e/r$ при бо́льших r. Расчеты выполнены с помощью электронной вычислительной машины. Вычисленные для потенциалов Т.-Ф. и Т.-Ф.-Д. значения одноэлектронных термов от $1s$ до $7d$ табулированы для атомных номеров от 2 до 92. Результаты сравнены с экспериментом и с результатами расчетов, выполненных по методу самосогласованного поля. Найденные с помощью статистич. потенциалов значения электронных термов можно приблизить к эксперим. значениям, если учесть релятивистскую поправку. Автор предлагает принимать последнюю равной ралятивистской поправке в водородоподобном атоме, с зарядом ядра, равным эффективному заряду ядра, соответствующему неисправленному значению рассматриваемого терма. Вычисленные с помощью статистич. потенциалов термы в среднем согласуются с экспериментом так же хорошо, как и термы, вычисленные по методу самосогласованного поля. Для термов, лежащих ниже $3s$-терма, к термам самосогласованного поля в среднем ближе Т.-Ф.-Д.-термы, а для термов, лежащих выше $3s$-терма, — Т.-Ф.-термы. Согласие ТФ-термов с экспериментом можно (чисто эмпирически) улучшить, используя для атомного номера Z значения Т.-Ф.-термов, соответствующих атомному номеру $Z + 1/2$. Т. Р.

60694. **Основные состояния водородоподобных атомов.** **Р о б и н с о н** (Ground states of hydrogenic atoms. R o b i n s o n R. O. A.), Amer. J. Phys., 1956, **24**, № 1, 44—45 (англ.)

Значения энергии основного состояния водородоподобных атомов $W = -(Z^2 e^4 m/2\hbar^2)$ и соответствующие волновые функции определяются с помощью вариационного принципа, не решая трехмерного ур-ния Шредингера. Т. Р.

60695. **Трехконфигурационное приближение в случае атомов типа бериллия.** **Б а т а р у н а с И. В., К а в е ц к и с В. И., Ю ц и с А. П.,** Тр. АН ЛитССР, 1955, **Б3**, 9—16 (рез. лит.)

Трехконфигурационное приближение $1s^2 2s^2 - 1s^2 2p^2 - 2s^2 2p^2$ (сокращенно 1—2—3) применяется к основному состоянию атомов Be, B^+ и C^{2+}. Для конфигурации 1 используются самосогласованные волновые функции (РЖХим, 1956, 9001). Для конфигураций 2 и 3, входящих в волновую функцию основного состояния в качестве малых поправок, используются аналитич. водородоподобные волновые функции: $P(1s/r) = 2\alpha^{3/2} r \exp(-\alpha r)$; $P(2s|r) = [12\beta^5/(\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)]^{1/2} \times r\{1-[(\alpha+\beta)/3]r\}\exp(-\beta r)$ $P_i(2p/r) = (4/3\gamma_i^5)^{1/2} r^2 \times \exp(-\gamma_i r)$. Используются α и β, определенные в одноконфигурационном приближении для основного состояния (Фок В. А., Петрашень М. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1936, **6**, 1). Для определения параметров γ_2 и γ_3 трехконфигурационное приближение разбивается на два двухконфигурационных приближения: 1—2 и 1—3. Значения γ_2 частью были найдены ранее (РЖХим, 1955, 8971). В работе табулированы значения параметров, входящих в указанные одноэлектронные функции, а также табулирована функция $P(2p/r)$ для B^+. С учетом взаимодействия конфигураций 1—2—3 полная четырехэлектронная волновая функция представляется в виде $[(1+a_{12})^2(1+a_{13})^2]^{-1/2}[\Psi(2s^2/x_1, x_2) + a_{12}\Psi(2p^2|x_1, x_2)][\Psi(1s^2|x_3, x_4) + a_{13}\Psi(2p^2|x_3, x_4)]$, показывающем, что взаимодействие конфигурации сводится здесь к использованию двухэлектронных волновых функций (к неполному разделению переменных). Значения энергии основного состояния в изоэлектронном ряду Be, B^+ и C^{2+} (в ат. ед.): вычисленные по обычному методу самосогласованного поля Фока —14,577; —24,238; —36,406; вычисленные в трехконфигурационном приближении с использованием для конфигураций 2 и 3 аналитич. функций —14,638; —24,314; —36,496; вычисленные решением упрощенных ур-ний Фока в отдельных двухконфигурационных приближениях с поправкой на трехконфигурационное приближение —14,640; —24,316; (—36,498, это значение не вычислялось, а оценивалось); эксперим. значения: —14,668; —24,353; —36,545. Т. Р.

60696. **Электронное сродство фтора.** **М а р г р е й в** (Electron affinity of fluorine. M a r g r a v e J o h n L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 63 —638 (англ.)

Для вычисления электронного сродства фтора применяется метод Бакера и Гаудсмита (Phys. Rev., 1934, **46**, 948). Определение электронного сродства требует вычисления энергии уровня $(s^2p^{6\,1}S)F^-$ и сравнение его с наблюдаемым $(s^2p^{5\,2}P)$ уровнем FI. Точность в вычислении уровней энергии зависит, конечно, от надежности уровней энергии, используемых при вычислении. Ненаблюдаемость некоторых уровней вносит неопределенность в вычисляемые уровни энергии. Для контроля используемых данных автор вычисляет уровни энергий всех ионов фтора и там, где это возможно, сравнивает их с наблюдаемыми. Автор использует для вычисления ранее полученные данные (Moore C., Atomic energy levels, Nat. Bur. Standards Circular № 467, **1**, June 15, 1949) и получает для электронного сродства фтора 44 *ккал/моль*. Ввиду ненаблюдаемости интеркомбинационных линий относительное положение квартетной и дублетной систем иона F V неопределенно и было только оценено ранее (Edlen B., Z. Phys., 1934, **89**, 179, 597; 1934, **92**, 19; 1935, **93**, 433). Согласно этой оценке, относительное положение указанных систем должно быть изменено приблизительно на 1150 $см^{-1}$ по сравнению с ранее полученными данным(Moore см. цит. работу). Расчеты, сделанные в этом случае, дают лучшее согласие между вычисленными и наблюдаемыми уровнями энергии, а для электронного сродства дают 64 *ккал/моль*. При изменении относительного положения квартетной и дублетной систем иона FV на 1500 $см^{-1}$ автор получает для электронного сродства 70 *ккал/моль* при еще лучшем совпадении вычисленных и наблюдаемых уровней энергии. Автор указывает, что расчеты дают только нижнюю границу для вычисляемого электронного сродства, но что электронное сродство фтора не может быть выше 95 *ккал/моль*. М. В.

60697. **Определение электронного сродства экстраполяцией.** **П р и т ч а р д, С к и н н е р** (Extrapolations of electron affinities. P r i t c h a r d H. O., S k i n n e r H. A.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1936 (англ.)

При помощи ур-ния, выведенного ранее (см. пред. реф.) $\varepsilon/n = a + b\,(n-1) + c\,(n-1)^2 + d\,(n-1)^3$, где n — число p-электронов, a, b, c и d — константы для данного ядерного заряда (Z), методом наименьших квадратов подсчитаны a, b, c и d для $Z = 9$ и 17 и

$n = 1,2,3,4,5$: при $Z = 9$ $\varepsilon/n = 920965{,}7-118078{,}6\times(n-1)+3444{,}8\,(n-1)^2+107{,}6\,(n-1)^3$ (1), при $Z = 17$ ε/n $545982{,}3-61291{,}6\,(n-1)+764{,}7\,(n-1)^2+98{,}4\,(n-1)^3$ (2). Для F полученное таким образом по ур-нию (1) значение электронного сродства равно 78,6 *ккал/моль*; по ур-нию (2) для Cl — 81,5 *ккал/моль* в хорошем согласии с эксперим. значением 88 (РЖХим, 1954, 15934). При $Z = 8$ $\varepsilon/n = 624110{,}0-98497{,}4\,(n-1)+3189{,}1\,(n-1)^2+227{,}5\,(n-1)^3$ (3). Подсчет по ур-нию (3) электронного сродства для $O^- \to O^{2-}$ дает —114 *ккал/моль* в хорошем согласии с эксперим. значением —210 *ккал/моль*. М. П.

60698. Экстраполяционные методы определения электронного сродства. Маргрейв (Extrapolation methods for electron affinities. Margrave Lohn L.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1937 (англ.)

Ранее было установлено (РЖХим, 1956, 60696), что с помощью экстраполяционных методов можно определить с точностью более чем в 99%, сродство к электрону, напр., ряда положительных ионов от Na II к Mg III. При использовании куб. ур-ния, полученного методом наименьших квадратов, ошибка вычислений может быть уменьшена до <1%. На основании спектральных исследований O I→O IV Мур (Moore C., «Atomic Energy Levels.» Nat. Bur. Standards, Circ. 467, vols I and II.) нашла ур-ние для определения среднего значения энергии отрыва для *p*-электрона: $\varepsilon/n = 624138{,}8-99189{,}8\,(n-1)+3905{,}6\,(n-1)^2+60{,}3\,(n-1)^3$, где n — число *p*-электронов в атоме или ионе. Экстраполяцией до $n = 5$ (O^-) найдено сродство к электрону атома кислорода в 22 *ккал/моль* (опыт 54 *ккал/моль*). Экстраполяция от O^- к O^{2-} не может дать положительных результатов из-за имеющего место в данном случае электростатич. отталкивания. При помощи куб. ур-ния и коэфф., полученных при экстраполяции значений энергии отрыва для Ne, F и O, найдено значение электронного сродства для N, равное 15—25 *ккал/моль*. Подобная экстраполяция проделана для положительного электронного сродства атома C. Полученные данные находятся в согласии с приведенными ранее (Frinkelnberg W., Stern F., Phys. Rev., 1950, **77**, 303): для N 26 и для C 38 *ккал/моль*. М. П.

60699. Состав медленных ионов, образующихся в газе при прохождении пучка положительных ионов. Федоренко Н. В., Ж. техн. физики, 1954, **24**, вып. 11, 1950—1956

На двойной масс-спектрометрич. установке исследован состав медленных ионов, образующихся в неоне, аргоне, криптоне и азоте при давлении 2—3·10⁻⁴ торр. при прохождении пучков ионов Ar^+, N_2^+ и Ar^{2+}, ускоренных напряжением 10 и 20 *кэв*. При прохождении Ar^+ и N_2^+ через Ar, Kr и N_2 образуются соответственно медленные ионы Ar^+, Kr^+ и, возможно, немного Kr^{2+}, N_2^+ и немного N^+, причем относительное кол-во N^+ растет с увеличением энергии первичного пучка, что можно объяснить увеличением сечения диссоциативной ионизации N_2. При прохождении Ar^{2+} через Ar и Kr образуются примерно одинаковые кол-ва одно- и двухзарядных ионов, в то время как в неоне двухзарядных ионов не образуется. Образование медленных однозарядных ионов при прохождении однозарядных ионов объясняется ионизацией и перезарядкой. Образование однозарядных ионов при взаимодействии ионов J^{2+} с атомами G объясняется процессами $J^{2+}+G\to J^{2+}+G_M^+ + e$ и $J^{2+}+G\to J^+ + G_M^+$. Образование медленных Ar^{2+} и Kr^{2+} является вероятнее всего результатом перезарядки, за это говорит уменьшение отношения выходов Ar^{2+} и Ar^+ при повышении энергии первичных ионов от 20 до 40 *кэв*, а также отсутствие медленных двухзарядных ионов в случае неона при бомбардировке Ar^{2+}, когда «дефект резонанса» очень велик (19,3 *эв*). Приближенная оценка эффективного сечения резонансной перезарядки $Ar^{2+}+Ar\to Ar+Ar^{2+}$ при энергии 20 *кэв* дает несколько единиц $\times 10^{-16}$ *см²*. В. Т.

60700. Поглощение атомами азота ультрафиолетового излучения в области своего ионизационного континуума. Элер, Уэйслер (Ultraviolet absorption of atomic nitrogen in its ionization continuum. Ehler A. W., Weissler G. L.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 12, 1035—1043 (англ.)

Развит метод измерения абс. значений коэфф. поглощения для атомарного азота в области ионизационного континуума ниже 800 A. Это осуществляется при помощи спец. эксперим. устройства. Свет от искрового источника, описанного ранее (РЖХим, 1956, 53630), пройдя керамич. капилляр, попадает в плазму газового разряда, осуществляемого при помощи особого ионизационного устройства (Philips Ionization Gauge); далее свет, прошедший через плазму, направлялся на диффракционную решетку вакуумного спектрографа. Поглощение в области 400—800 A изучалось как при включенном ионизационном устройстве, так и выключенном. Было найдено, что между 400—750 A имеется сплошной спектр поглощения, который обязан своим происхождением атомарному нейтр. азоту. Показана возможность оценки конц-ий, составляющих плазму компонент (N_2— 60%, $N_2^+ + N^+$ —15% и N — 20%). Используя эту оценку, вычислили абс. значение поперечного сечения для N составляющей плазмы $\sigma_N = 10{,}8\cdot10^{-18}$ *см²*, что находится в удовлетворительном совпадении с теор. значением, вычисленным ранее (Bates, Seaton, Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1949, **109**, 698). Проведены опыты по выяснению возможных ошибок. Н. Я.

60701. Измерение вакуумных длин волн железа в ультрафиолетовой области. Блэкки, Литлфилд (Vacuum wavelength measurements in the ultra-violet spectrum of iron. Blackie J., Littlefield T. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1198, 398—404 (англ.)

В области 2458—2853A с помощью отражательного эшелона измерены длины волн 27 линий железа. Источником света служила разрядная трубка с полым катодом типа Шулера. Длины волн приведены с восемью значащими цифрами (стандартная ошибка менее, чем ±0,0001 A). Сравнение результатов измерений авторов с измерениями других исследователей дают следующие усредненные разности: +0,0002A (сравнение с величинами, рекомендованными международным астрономическим союзом в 1938 г.); — 0,0015 (сравнение с данными работы Burns, Walters, Publ. Allegheny Obs. 1931, 839); + 0,0005 (сравнение с работой Jackson. Proc. Roy. Soc., 1931, **A130**, 395) и +0,0010 (сравнение с работой Meggers, Humphreys. Bur. Stand. J. Res. Wash, 1937, **18**, 543). Н. Я.

60702. Дальнейший анализ третьего спектра железа, Fe III. Глад (Extension of the analysis of the third spectrum of iron, Fe III. Glad Sven), Arkiv fys., 1956, **10**, № 4, 291—340 (англ.)

Используя конденсированный разряд в полом катоде, автор исследовал в области 2600—8600 A спектр Fe III. Зарегистрировано ~2000 линий, принадлежащих Fe III и промерены их длины волн. Проведен анализ термов. Произведена классификация термов конфигураций $3d^5\,5s$, $3d^5\,6s$, $3d^5\,4d$, $3d^55d$ и $3d^55p$. В (^6S) системе обнаружены термы, приписанные конфигурациям $3d^57s$, $3d^56p$, $3d^56d$, $3d^55f$, $3d^56g$ и $3d^56h$. По последним трем членам серии $3d^5(^6S)$ и s^7S ($n = 5, 6, 7$), исполь-

зуя ф-лу Ритца, вычислили ионизационный потенциал для Fe III, кот рый равен 30,643 *в*. Н. Я.

60703. **Ориентация и выстраивание атомов натрия с помощью поляризованного резонансного излучения.** Хокинс (Orientation and alignment of sodium atoms by means of polarized resonance radiation. Hawkins William Bruce), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 478—486 (англ.)

Освещение пучка атомов натрия циркулярно поляризованным резонансным излучением приводит к ориентации атомов. Подсчитаны вероятности перехода между различными подуровнями F и M_F основного $3\,^2S_{1/2}$ состояния атома Na с учетом всевозможных промежуточных возбужденных состояний при рассеянии одного, двух и трех фотонов, а также средние значения моментов кол-ва движения системы M_F, M_I и M_S и степень поляризации излучения, рассеянного под углом 90° к направлению квантования моментов, $R_n = (\sigma - \pi)/(\sigma + \pi)$. Определена также зависимость вероятности поглощения i-фотонов от мощности источника излучения. Подсчитано уменьшение R при приложении поперечного магнитного поля, ухудшающего ориентацию атомов. Результаты измерений поляризации излучения, рассеянного под углом 90°, и зависимости поляризации от мощности источника света и приложенного магнитного поля хорошо согласуются с рассчитанными величинами, при этом средние значения ядерного, полного и электронного моментов кол-ва движения оказываются соответственно для наибольшей достигнутой степени ориентации $\overline{M}_I = 0{,}180 = 0{,}120\ I$; $\overline{M}_F = 0{,}216 = 0{,}108\ F$; $\overline{M}_S = 0{,}035 = 0{,}070\ S$. При освещении неполяризованным резонансным излучением должно наблюдаться выстраивание атомов Na: населенность состояний с $|\overline{M}_F| = F$ увеличивается по отношению к населенности состояний с $M_F = 0$. Подсчитаны населенности различных состояний в результате рассеяния 1,2,3, 4 и ∞ фотонов и значения R_n при этом Измерение R в результате освещения неполяризованным резонансным излучением обнаруживает частичное выстраивание атомов, однако колич. согласие с теоретич. значением отсутствует, видимо, вследствие того, что излучение являлось частично поляризованным. Т. Б.

60704. **Свойства Am и Eu и гомология их положения в периодической системе.** Вильяр (Las propiedades del americio y del europio y su homologìa de posiciòn en el cuadro periódico. Villar G. E.), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1955, **6**, № 8, 191—197 (исп.)

На основании спектральных данных (Dawson J. K., Nucleonics, 1952, 10, № 9, 39) для Am^{3+} следует принять конфигурации электронной оболочки $5f^56d^1$, а для Eu^{3+}— $4f^56d^1$; нечетное число электронов уровней согласуется с парамагнетизмом этих ионов. На основании гомологии свойств лантонидов и актинидов не представляется возможности сделать вывод о гомологии строения атомов Am и Eu. Различие валентностей Am и Eu дает повод полагать, что эти атомы обладают электронными оболочками различного типа. К. Г.

60705. **Ядерные моменты Mo^{95}, Mo^{97}, Zr^{91}, J^{127}, Sb^{121} и Sb^{123}.** Муракава (Nuclear moments of Mo^{95}, Mo^{97}, Zr^{91}, J^{127}, Sb^{121}, and Sb^{123}. Murakawa Kiyoshi), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1369—1372 (англ.)

При помощи эталона Фабри — Перо и разрядной трубки с полым катодом изучалось сверхтонкое строение спектральных линий Mo, Zr, J, Sb. На основании анализа интервалов между компонентами сверхтонкой структуры и их интенсивностей сделан вывод, что спины ядер Mo ^{95} и Mo ^{97} равны 7/2. Эта величина спина, при использовании данных для g-величин, определенных ранее методом ядерной индукции (Proctor, Yu, Phys. Rev., 1951, 81, 20), приводит к следующим значениям для магнитных моментов, $\mu\,(Mo^{95}) = -1{,}2736 \pm 0{,}0002$, $\mu(Mo^{97}) = 1{,}3006 \pm 0{,}0002$ яд. магн. (без диамагнитной поправки). Исследовалась сверхтонкая структура группы линий Zr ($4d^35s^5F - 4d^35p^5G$). Определены постоянные магнитного взаимодействия и вычислен $\mu\,(Zr^{91}) = -1{,}9 \pm 0{,}2$ яд. магн. Обсужден вопрос о точности определений квадрупольного момента J^{127}, проделанных ранее (РЖХим, 1955, 23038, 42410) и сделано заключение, что наиболее приемлемая величина для квадрупольного момента J^{127} равна $(-0{,}69 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} (с поляризационной поправкой Штернхаймера). Обсуждены спектроскопич. данные по сверхтонкой структуре линий Sb II и утверждается, что эти данные подтверждают ранее вычисленные на основе эксперим. данных квадрупольные моменты $Q(Sb^{121}) = (-0{,}53 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-24}$ и $Q(Sb^{123}) = -(0{,}68 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} (РЖХим, 1955, 78). Н. Я.

60706 Д. **Массы и ядерные моменты селена 75 и хлора 36.** Амодт (The mass and nuclear moments of selenium 75 and chlorine 36. Aamodt Leonard Corbett. Doct. diss., Columbia Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 848 (англ.)

См. также: 60637—60639, 60805

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

60707. **Химическая связь и электронная структура молекул.** Паулинг (化學結合と分子の電子構造. Linus Pauling), 化學と工業, Кагаку то когё Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 2, 50—61 (япон.)

60708. **По поводу доклада Паулинга о теории химической связи.** Нагакура (Pauling. 教授の化學結合論に關する講演について. 長倉三郎), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1955, 9, № 5, 24—27 (япон.)

60709. **Замечания к численному расчету молекулярных интегралов при малом межъядерном расстоянии.** Бингель (Bemerkungen zur numerischen Berechnung von Molekülintegralen bei kleinem Kernabstand. Bingel Werner), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 85—88 (нем.)

Дано представление интегралов $K_{\alpha\beta} = \int (a_\alpha(1) \times a_\beta(1) / r_{b_1})\, d\tau_1$ ($a_\alpha(1)$, $a_\beta(1)$ — волновые функции типа Слейтера с центром в ядре a, R — расстояние между ядрами a и b; r_{b_1} — расстояние точки интегрирования от ядра b) через новые вспомогательные функции $C_n(\rho)$. Такое представление интеграло $K_{\alpha\beta}$ для малых межъядерных расстояний целесообразнее, чем предложенные ранее. Табулированы значения C_n ($n = 1,2,3,4,5,6$) в интервале $0 \leqslant \rho \leqslant 1{,}0$. Выражение интегралов $K_{\alpha\beta}$ через C_n полезно также для интерполяции значений $K_{\alpha\beta}$ по ρ. Т. Р.

60710. **Представление сил дальнего действия степенными рядами. I. Сходимость рядов. II. Точный расчет сил дальнего действия по методу возмущений.** Далгарно, Льюис (The representation of long range forces by series expansions. I: The divergence of the series. II: The complete perturbation calculation of long range forces. Dalgarno A., Lewis J. T.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 1, 57—59; 59—64 (англ.)

I. Показано, что представление сил дальнего действия между атомами в виде асимптотич. рядов, не сходящихся ни при каких значениях межъядерных расстояний, является практически весьма полезным. Рассматривается пример: поляризация атома водорода протоном во втором приближении теории возмущений. На этом примере показано, что расходимость степенного ряда по обратным степеням R, представляющего энергию взаимодействия протона с атомом водорода, имеет место и в том случае, когда производится точный расчет энергии взаимодействия с последующим разложением полученного точного выражения в асимптотич. ряд. Расходимость не связана с использованием для потенциала возмущения разложения в степенной ряд, сходящийся не во всем пространстве. Приведены правила обрывания асимптотич. рядов и примеры, иллюстрирующие получаемую при этом точность.

II. Вычислена энергия сил дальнего действия с учетом высших (третьего и четвертого) приближений теории возмущений. Рассмотрены случаи взаимодействия протона с атомом H и случай взаимодействия двух атомов H. Коэфф. при обратных степенях R находятся по теории возмущений и выражаются в виде бесконечных рядов. Последние суммируются приближенно, а также точно с помощью обобщенного правила сумм, выведенного авторами. Разработанный авторами метод расчета сил взаимодействия не учитывает возможности обмена электроном между ядрами. Это является главным фактором, ограничивающим применимость метода при малых межъядерных расстояниях. Т. Р.

60711. Связь между движением электронов и вращением ядра в упрощенной модели молекулы водорода. Мидзуно, Йосидзуми (Simplified H_2 における電子運動と核回轉運動との結合. 水野幸夫, 吉住博之), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 82, 21—30 (япон.)

Дано полуколич. рассмотрение сильной, средней и слабой связи ядерного вращения с электронным движением для модели молекулы водорода, в которой имеется лишь 1 электрон и каждое ядро имеет 1/2 ед. заряда.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10723. Hideaki Chihara.

60712. Точные волновые функции HeH^{2+}. Бейтс, Карсон (Exact wave functions of HeH^{2+}. Bates D. R., Carson T. R.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 119, 207—217 (англ.)

Найдены волновые функции системы HeH^{2+}, представляющей интерес, так как в этом случае снимается вырождение, возникающее в силу симметрии в системе HH^+. Волновая функция в эллиптич координатах разбивается на произведение трех множителей, причем $\Phi(\Phi) = \cos m\Phi$ (или соответственно $\sin m\Phi$), а Λ и M удовлетворяют следующим дифференциальным ур-ниям с параметром разделения A и обозначением $p^2 = -R^2E/4$: $(\partial/\partial\lambda)\{(\lambda^2-1)(\partial\Lambda/\partial\lambda)\} + \{A - p^2\lambda^2 + 3R\lambda - m^2/(\lambda^2-1)\}\Lambda = 0$, $(\partial/\partial\mu)\{(1-\mu^2)(\partial M/\partial\mu)\} + \{-A + p^2\mu^2 - R\mu - m^2/(1-\mu^2)\}M = 0$, Λ выражается в виде ряда с коэфф., удовлетворяющими реккурентной ф-ле, зависящей от трех соседних коэфф.; M разлагается по присоединенным полиномам Лежандра. Электронная энергия E табулирована в интервале R от 0,0 до 1,0 a_0 через 0,25 и от 1 до 5 a_0 через 0,5 a_0. В состояниях $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\pi$, $3a\sigma$ (объединенный атом) полная энергия системы $\mathcal{E} = E + 4/R$ монотонно увеличивается при $R \to 0$. Лишь в состоянии $2p\sigma$ обнаруживается небольшая потенциальная яма с энергией диссоциации 0,8496 *эв* при $R_e = 2{,}059$ А. $c\,\omega = 930$ *см*$^{-1}$, $x\omega = 39$ *см*$^{-1}$. Это притяжение объясняется поляризацией H атома в поле ядра атома гелия, что соответствует распаду системы при $R \to \infty$ на атом водорода ($1s$) и ядро гелия. Приведены схемы изменения волновых функций в зависимости от R. Е. Н.

60713. Локализуемость электронов в атомах и молекулах — приложение к исследованию понятия оболочек и природы химических связей. Додель, Брион, Одьо (Localizability of electrons in atoms and molecules — application to the study of the notion of shell and of the nature of chemical bonds. Daudel Raymond, Brion Hélène, Odiot Simone), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2080—2083 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 10154; 1955, 45247, 48235.

60714. Молекулы с тетраэдрической и октаэдрической симметрией. IV. Видоизмененная схема Томаса—Ферми для молекул с тяжелыми атомами во внешних положениях. Коулсон, Марч V. Распределение электронной плотности в CCl_4. Баньярд, Марч (Molecules with tetrahedral and octahedral symmetry. IV. A modified Thomas—Fermi scheme for molecules with heavy atoms in the outer positions, Coulson C. A., March N. H. V. The electron distribution in CCl_4. Banyard K. E., March N. H.), Proc. Cambridge Philos. Soc., 1956, **52**, № 1, 114—118; № 2, 280—286 (англ.)

IV. Принято, что внутренние электроны периферич. атомов не испытывают изменений под влиянием хим. связи и описываются атомными волновыми функциями Хартри или Слейтера. Распределение электронной плотности усредняется по всем угловым ориентациям и зависит только от расстояния r от центрального атома. Поле ядер внешних атомов также усредняется, и валентные электроны движутся в центральном поле. Полный электростатич. потенциал $V = V_N + V_i + V_c + V_e$ (1), где V_N, V_i, V_c, V_e — потенциалы всех ядер, внутренних электронов, внешних и центрального атомов, валентных электронов. V удовлетворяет ур-нию Пуассона $\nabla^2 V = (32\pi^2 e/3h^3)(2me)^{3/2}\{V^{3/2} - (V - V_e)^{3/2} + 4\pi e \times (n_i(\mathbf{r}) + n_c(\mathbf{r}))\}$ (2). $E_l = -eV_l$, E_l — верхний предел энергии внутренних электронов: $2\int_{-\infty}^{E_l} N(E)\,dE = N_i + N_c$ (3), $N_i + N_c$ — полное число внутренних электронов, $N(E) = 16\pi^2[(2m^3)^{1/2}/h^3]\int (E + eV)^{1/2} r^2 dr$ (4). Потенциал V_l определяется при помощи итерационного процесса: при некотором начальном V_l следует решить ур-ние (2) и найти V, V подставить в (4), $N(E)$ в (3) и определить E_l и V_l. Найденное значение V_l следует снова подставить в (2) и продолжать расчет до достижения самосогласованности. Тогда V_e находится из (1) и определяется распределение заряда валентных электронов, причем $V_N = Ze/r + Ne/R$ ($r \leqslant R$) и $V_N = Ze/r + Ne/r$ ($r > R$), $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, R — расстояние между центральным и внешним атомами, $V_i \sim -N_i e/R$ ($r < R$), $V_i \sim -N_i e/r$ ($r > R$). V_c известно из решения ур-ния Томаса—Ферми для центрального атома.

V. Метод раздельного определения потенциала внутренних и валентных электронов, предложенный в сообщении *IV*, применен к молекуле CCl_4. Радиальное распределение электронной плотности K и L-электронов атомов Cl вычислено с помощью функций Слейтера, а внутренних электронов атома C — по методу Томаса — Ферми. Последние не взаимодействуют с валентными электронами атомов Cl, так как их электронная плотность обращается в нуль на расстоянии 1 ат. ед. от ядра C. По методу самосогласованного поля определена энергия $E_l = -eV_l$ наинизшего уровня, занимаемого валентными электронами: $V_l = 0{,}366$ ат. ед. Определение V_l позволяет найти распределение электронной плотности валентных электронов для значений r от $r = 0$ до $r = 6$ ат. ед. (r — расстояние от ядра C). Построен-

ный график функции $n_e(r)4\pi r^2$ сопоставлен с аналогичными графиками, найденными другими методами. Из этого графика следует, что более 20 валентных электронов Cl из 28 расположены вне сферы радиуса R (R — длина связи C—Cl). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 24801. М. К.

60715. Изучение ацетилена по методу атомов в молекулах. Серр (L'étude de l'acétylène par la méthode des atomes dans les molécules. Serre Josiane, M-me), C. r. Acad. Sci., 1956, **242**, № 11, 1469—1471 (франц.)

Рассчитаны электронные уровни молекулы ацетилена методом атомов в молекулах (Moffit W., Proc. Roy. Soc., 1951, **A210**, 245). Эмпирич. значения энергий валентных состояний W взяты из предыдущих работ автора (РЖХим, 1956, 12100). Получены следующие значения энергий электронных состояний (в *эв*): синглеты $\Sigma_g^+ 0$; Σ_u^- 8,47; Δ_u 9,19; Σ_g^+ 15,43; Γ_g 16,93; Σ_u^+ 9,48; Δ_g 16,98; Σ_g^+ 18,34; Δ_g 18,81; Σ_g^- 17,10; Σ_u^- 25,80; Δ_u 26,84; Σ_g^+ 19,77; Σ_u^+ 26,86; Σ_g^+ 34,72; триплеты Σ_u^+ 6,93; Δ_u 7,72; Σ_u^- 8,47; Δ_g 15,49; Σ_g^- 16,93; Σ_g^+ 16,47; Δ_g 16, 78; Σ_g^- 17, 10; Σ_u^+ 24, 22; Δ_u 25,00; Σ_u^- 25,80; квинтет Σ_g^+ 14,04. Поправка Моффита улучшила вычисляемое значение энергии разрешенного перехода ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ ($E_{N\rightarrow V} = 9{,}48$) по сравнению со значением, даваемым методом АСМО с включением взаимодействия конфигураций ($E_{N\rightarrow V} = 15{,}81$). Эксперим. значение $E_{N\rightarrow V \text{эксп}} = 7{,}19$. Значительно улучшилась также теоретич. величина синглет-триплетного разделения (в настоящем расчете 2,55; в расчете АСМО 10,73). Слишком высокое значение рассчитанной энергии запрещенного перехода ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ ($E = 8{,}47$; эксперим. $E = 5{,}23$) обусловлено, по мнению автора, изогнутой формой возбужденной молекулы ацетилена в состоянии ${}^1\Sigma_u^-$. М. А.

60716. Теоретические исследования соединений ацетилена. IV. Изучение винилацетиленов и кумуленов. Серр (Recherches théoriques sur les composés acétyléniques. IV. L'étude des vinylacetylènes et des cumulènes. Serre Josiane), J. chim. Phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 3, 284—291 (франц.)

По методу АСМО с использованием полуэмпирич. значений основных интегралов (РЖХим, 1955, 83) произведен расчет энергий первых электронных переходов в молекулах гексатриена (**I**), октатетраена (**II**), винилацетилена (**III**), аллена (**IV**) и бутатриена (**V**). Принимались следующие значения длин углеродных связей (в А) и величин резонансных интегралов I_{pq} (в *эв*) (значения I_{pq} заключены в скобки): — C ≡ C — 1,207 (—3,34); — C = C — 1,35 (—2,55); — (sp) — C — C(sp) — 1,375 (—2,48); — (sp^2) C — C (sp^2) — 1,46 (—2,11). Численные значения других необходимых интегралов заимствованы из опубликованной ранее работы (Сообщение III, РЖХим, 1956, 12100). Энергии переходов $N \rightarrow V_1$ (в *эв*) в молекулах **I** $E_{N\rightarrow V_1}$ 5,10 и **II** $E_{N\rightarrow V_1}$ 4,54, найденные с помощью используемого полуэмпирич. метода, удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми $E_{N\rightarrow V_1}$ 4,92 в **I** и $E_{N\rightarrow V_1}$ 4,08—4,30 в **II**. При расчете перехода $N \rightarrow V_1$ в **III** дополнительно предполагалось, что резонансный интеграл ординарной связи равен $I_{2,3} = -2{,}29$ *эв*; обменный интеграл $\beta_{2,3}$ считался пропорциональным $\cos\theta$, где θ — угол между π-орбитами двойной и тройной связей. Вычисленная энергия перехода $N \rightarrow V_1$ в **III** $E_{N\rightarrow V_1}$ 6,60 оказалась больше энергии первого электронного перехода в бутадиене (5,90). Для возможности сравнения с соединениями с двойными связями автор производит переоценку значений интегралов обмена с учетом результатов анализа спектра этилена Уилкинсона и Маликена (РЖХим, 1956, 53631), показавших, что полоса, отвечающая переходу $N \rightarrow V_1$ в C_2H_4, лежит в области 1750—2500 А (вместо 1700—2000 А). Исправленные полуэмпирич. значения интегралов в **III** равны тогда (в *эв*) $\beta_{C-C} = -1{,}48$; $\beta_{C=C} = -1{,}58$; $\beta_{C\equiv C} = -3{,}34$. При этом энергия перехода $N \rightarrow V_1$ ($E_{N\rightarrow V_1} = 6{,}18$) лучше согласуется с ожидаемым эксперим. значением (порядка 5,80 *эв*). Аналогичные расчеты с двумя наборами значений интегралов β производились для молекул **IV** и **V**: теоретич. энергия $N \rightarrow V_1$ в **V** при обычных значениях β равна $E_{N\rightarrow V_1}$ + 5,60; с исправленными β: $E_{N\rightarrow V_1} = 4{,}52$; эксперим. переходу соответствует полоса между 5,14 и 4,00. Ниже приводятся энергии первых электронных переходов с основного уровня A_1 молекулы **IV**, симметрии D_{2d}, полученные для случаев: а) обычный выбор $\beta = -2{,}55$ (1-я цифра после обозначения симметрии), б) тот же расчет с включением сверхсопряжения между π-орбитами и фиктивными орбитами C = H_2 (2-я цифра), в) исправленные значения $\beta = -2{,}00$ (3-я цифра): A_2 5,44; 4,96; 4,34; B_1 5,76; 5,27; 4,66; A_1 6,87; 6,08; 5,77; B_2 7,05; 7,35; 5,95. Разрешенному переходу $A_1 \rightarrow B_2$ сопоставлена полоса интенсивного поглощения с максимумом 1710 А (или 7,25 *эв*). М. А.

60717. Теоретические исследования конденсированных ароматических систем. Паунц (Kondenzált aromás vegyületek elméleti vizsgálata. Paunсz Rezsö). Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, **5**, № 3, 245—255 (венг.)

См РЖХим, 1956, 53607.

60718. Некоторые приложения метода валентных схем к ароматическому замещению. Грин (Some applications of valence bond theory to aromatic substitution. Green A. L.), J. Chem. Soc., 1954, October, 3538—3544 (англ.)

Изложено применение метода валентных схем для расчета изменений энергии π-электронов, вызываемых введением различных заместителей в бензольное кольцо, на основе рассмотрения однократно ионизованных резонансных структур переходного состояния, определяющих, по мнению автора, реакционную способность. В качестве переходного состояния для р-ций электрофильного (или нуклеофильного) замещения принимался пентадиеновый катион (или анион), образующийся в результате замены одной из двойных связей на σ-связь. При расчете π-электронной энергии и распределения зарядов в пентадиеновом катионе учитывались девять положительно заряженных структур (напр., =—=—+, =——+—, =—+—=). Обменные интегралы между соседними атомами принимались равными $^1/_2\ \alpha$, между мета-атомами $^1/_4\alpha$, где α — обменный интеграл двух электронов между соседними атомами С. Рапределение зарядов у атомов 0,114 (C_1); 0,090 (C_2); 0,522 (C_3); 0,090 (C_4); 0,114 (C_5) заметно отличается от распределения, полученного в рамках метода МО. Вычисленное значение энергии равно $E = Q + 2{,}631\alpha$. Исследовано влияние природы заместителей на величину энергии переходного состояния. В случае индуктивного заместителя кулоновский интеграл Q, отвечающий структуре, в которой положительный заряд расположен у связанного с заместителем атома С, заменяется на $Q + \alpha y$ Согласно результатам расчета в производных бензола, которые получены введением заместителей, отталкивающих электроны (+I-эффект; $y<0$), для электрофильного замещения степень активности различных положений убывает в следующем порядке: пара > орто > мета. В случае заместителей, притягивающих электроны (—I-эффект; $y>0$), р-ция электрофиль-

ного замещения тормозится, реакционная способность убывает в ряду мета>орто>пара. При наличии заместителя X, вызывающего электромерный ($-E$) эффект, и при условии, что X обладает высокой электроотрицательностью, а обменный интеграл C—X мал, значительный вклад в переходное состояние вносят структуры с энергиями $E_c = Q + 1{,}5\alpha$ и $E_d = Q + 2{,}0\alpha$. Одна из этих структур (c) благоприятствует орто-замещению, другая (d) — пара-замещению. Так как $E_c < E_d$, можно заключить, что отношение (орто : пара) меньше единицы. В противоположном случае (заместитель X обладает малой электроотрицательностью; обменный интеграл C—X велик, отношение (орто : пара) для электрофильного замещения почти не отличается от единицы. Аналогичным образом рассматривается р-ция нуклеофильного замещения в производных бензола. Найденные значения энергии π-электронов пентадиенового аниона E и зарядов у атомов составляют $E = Q + 0{,}953\alpha$; $q_1 = 0{,}304$; $q_2 = 0{,}054$; $q_3 = 0{,}284$. М. А.

60719. Замечание о спектре поглощения метильного радикала. Хигути (Note on the absorption spectra of the methyl radical. Higuchi Jiro), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2197—2198 (англ.)

Методом самосогласованных МО в приближении ЛКАО произведен расчет основного состояния $^2A_2^{11}$ метильного радикала. Для радикала принята группа симметрии D_{3h}, расстояние C—H 1,124A. Энергия ионизации: 12,13 (вычисл.), 10,1 *эв* (опыт). Энергия диссоциации: 12,6 (вычисл.), 12,7 *эв* (опыт); вычисленная энергия возбуждения: первая 6,8 *эв*, переход запрещен; вторая 10,5 *эв*. Первая полоса поглощения должна быть крайне слабой и иметь длину волны <2100A. Оценен угол между связями C—H в радикале: 110—120°. Т. Р.

60720. Электронные спектры ароматических молекул. VI. Мезомерный эффект. Мерелл (The electronic spectrum of aromatic molecules VI. The mesomeric effect. Murrell J. N.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 11, 969—975 (англ.)

На основании теории МО, изложенной ранее (РЖХим, 1956, 38661), получает дальнейшее развитие интерпретация электронных спектров замещ. ароматич. углеводородов RS. Рассматривается мезомерный эффект (МЭ), обусловленный суперпозицией состояний локального возбуждения и состояний с переносом электрона от R к S или от S к R. Предполагается, что в заместителе S нет ненасыщ. связей. Если заместитель является донором или акцептором электронов по отношению к углеводороду R, то можно пренебречь переносом R → S или S → R соответственно. МЭ донорного заместителя тем слабее, чем выше потенциал ионизации SH по сравнению с электронным сродством RH. В качестве примера сильного МЭ рассмотрено взаимодействие аминогруппы NH_2 и фенильной группы C_6H_5 в молекуле анилина. Учтены состояния, в которых электрон с наивысшей заполненной орбиты заместителя θ переходит на одну из вакантных вырожденных орбит бензола ψ_4 и ψ_5. Длина связи CC в кольце принимается равной 1,39 A; длина связи C — N 1,46 A. Элементы матрицы взаимодействия между конфигурациями с переносом электрона ($\theta^{-1}\psi_4$) и ($\theta^{-1}\varphi_5$) и локально-возбужденными конфигурациями выражаются через резонансный интеграл β_{RS}, для которого взято значение $\beta_{RS} = -1{,}6$ *эв*. Приведены вычисленные волновые функции и энергии в *эв* электронных состояний анилина (последние указаны в скобках): $0{,}167\psi_\alpha - 0{,}777\psi_\beta - 0{,}606\,\theta^{-1}\psi_4$ (7,25); $0{,}297\psi_p - 0{,}855\psi_{\beta'} + 0{,}419\,\theta^{-1}\psi_5 - 0{,}032\varkappa_0$ (7,06); $0{,}861\psi_p + 0{,}431 + \psi_{\beta'} + 0{,}260\,\theta^{-1}\psi_5 - 0{,}055\varkappa_0$ (6,34); $0{,}396\psi_\alpha + 0{,}612\psi_\beta - 0{,}684\,\theta^{-1}\psi_4$ (6,01); $0{,}416\psi_p - 0{,}285\psi_\beta - 0{,}834\,\theta^{-1}\psi_5 + 0{,}266\varkappa_0$ (4,83); $0{,}901\psi_\alpha - 0{,}125\psi_\beta + 0{,}414\,\theta^{-1}\psi_4$ (4,58); $0{,}025\psi_p - 0{,}023\psi_{\beta'} - 0{,}244\,\theta^{-1}\psi_5 - 0{,}969\varkappa_0$ (—0,33). Исследуются изменения в спектре анилина по сравнению со спектром бензола, рассчитанным в цитированной выше работе. Производится сопоставление положений и интенсивностей теор. полос поглощения с экспериментальными. Происхождение полосы анилина, наблюденной при $\lambda = 2350$ A, удается объяснить переходом в состояния с переносом электрона. Слабый МЭ иллюстрируется на примере метилированных бензолов. Заметное влияние заместителя испытывает в этом случае лишь α-полоса бензола. В отличие от индуктивного эффекта МЭ не зависит от взаимного расположения заместителей. Приведены рассчитанные спектры метилбензолов, различающихся числом метильных групп. Сообщение V, РЖХим, 1956, 38665. М. А.

60721. Спектры внутримолекулярного переноса заряда у соединений, содержащих карбонильную или нитрогруппу. Нагакура (Intramolecular charge transfer spectra observed with some compounds containing the nitro or the carbonyl group. Nagakura Saburo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1441—1445 (англ.)

Ранее разработанным методом (РЖХим, 1956, 57223) рассчитаны энергии переходов с внутримолекулярным переносом заряда для ряда соединений, содержащих карбонильную или нитрогруппу, присоединенную к ненасыщ. системам. Предполагается, что именно эти переходы, представляющие собой переход электрона между уровнями W_n и W_e, образующимися в результате взаимодействия верхнего занятого уровня электронодонорной группы (двойные связи) с нижним свободным уровнем электроноакцепторной группы молекулы (NO_2, CO, COOH), ответственны за интенсивные полосы поглощения, наблюдаемые в ближней УФ-области в спектрах, указанных соединений. Вычисленные значения ΔE хорошо согласуются с эксперим. данными для соединений, содержащих карбонильную группу, и несколько хуже с таковыми для нитросоединений. Согласие улучшается, если принять для величины энергии низшего уровня нитробензола значение 5.5 *эв*. Подчеркивается качеств. сходство метода автора с интерпретацией рассматриваемых полос в рамках теории резонанса. Однако метод автора имеет то преимущество, что позволяет провести с удовлетворительной точностью оценку энергии переходов. В тех случаях, когда потенциал ионизации электронодонорной группы, входящей в схему расчета, неизвестен, он может быть грубо оценен из эксперим. данных по спектрам поглощения. В. А.

60722. Электронная структура икосаэдра из атомов бора. Лонге-Хиггинс, Робертс (The electronic structure of an icosahedron of boron atoms. Longuet—Higgins H. C., Roberts M. de V.) Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1180, 110—119 (англ.)

Методом МО исследуется электронное строение правильного икосаэдра из атомов бора B_{12}. Из 48 2 s-и 2p-атомных орбит бора строятся «симметричные» орбиты, принадлежащие неприводимым представлениям группы симметрии икосаэдра. МО находятся в виде линейных комбинаций «симметричных» орбит, принадлежащих определенному неприводимому представлению. Получено 48 МО, из которых 12 локализованы так, что могут осуществлять связи икосаэдра с другими группами. Из оставшихся МО 13 являются связывающими, причем между верхними связывающими и нижними разрыхляющими орбитами существует заметный энергетич. разрыв. Наличие 12 орбит первого типа благоприятствует структурам, в которых образуются 12 ковалентных связей между икосаэдром и соседними атомами и остаются 26 электронов для орбит внутри ико-

саэдра по 3 1/6 электрона на каждый атом B. На основе этих результатов рассматривается строение карбида бора. Найдено, что группа $B_{12}C_3$ из икосаэдра бора и линейной цепочки C_3 обладает электронным строением типа замкнутой оболочки. Это объясняет рентгенографич. данные о построении карбида бора из икосаэдров бора и линейных цепочек C_3, а также исключительную твердость кристалла. Существование икосаэдров бора в элементарном боре мало вероятно ввиду невозможности построения для такой структуры замкнутой электронной оболочки. Мало вероятно также существование гидрида $B_{12}H_{12}$, хотя стабильный, обладающий замкнутой оболочкой ион $B_{12}H_{12}^{2-}$ мог бы существовать. Подробно излагается теоретико-групповое построение «симметричных» орбит. Н. Г.

60723. **π-Циклопентадиенильные соединения U(4+) и Th (4+). Рейнолдс, Уилкинсон** (π-Cyclopentadienyl compounds of uranium-IV and thorium-IV. Reynolds L. T., Wilkinson G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 246—253 (англ.)

При р-ции безводн. UCl_3 с C_5H_5Na в тетрагидрофуране получен с малым выходом нестойкий красный осадок состава $(C_5H_5)_3U$, а при р-ции 1 моля безводн. UCl_4 с 2,8 моля C_5H_5Na — темнокрасный осадок $(C_5H_5)_3UCl$ (I) с колич. выходом. В отличие от циклопентадиенидов редкозем металлов (РЖХим, 1955, 18549) I не реагирует с $FeCl_2$ и с малеиновым ангидридом, так что связи между U и кольцами в I не ионные; I мгновенно реагирует с $AgClO_4$, так что в водн. р-ре имеется ион хлора и катион $(C_5H_5)_3U^+$ (II): I умеренно растворим в воде и дает зеленый р-р; II осаждается кремневольфрамовой к-той и солью Рейнеке. Получен УФ-спектр I в видимой области, совершенно не похожий на спектры соединений U (4+); I парамагнитен с $\mu = 3{,}16\,\mu_B$ и $\Delta = 138°$, в р-ре $\mu = 2{,}72\mu_B$. Авторы полагают, что в II три кольца связаны с атомом U гомеополярными связями «сандвичевого» типа и предлагают для него структуру *A* (симметрия D_{3h}). Дана трактовка строения II на основании идей Моффита (РЖХим, 1955, 36635). 5*f*-, 6*d*- и 7*s*-орбиты атома U могут быть классифицированы при такой симметрии как da_1', $de_\pm'$, $de_\pm''$, sa_1'', fa_1', fa_2'', fa_2', $fe_\pm''$ и $fe_\pm''$ (*a* — орбиты, инвариантные при вращении вокруг оси C_3; $e_\pm$ — вырожденные орбиты, приобретающие множитель $\exp(\pm 2\pi i/3)$; символ ′ относится к орбитам, инвариантным к отражению от плоскости чертежа в *A*; символ ″ — к орбитам, меняющим знак; a_1 — орбиты, инвариантные при вращении вокруг оси C_2; a_2 — меняющие знак. Из орбит 3 колец *A*, *B*, *C*, $\psi_{\pm 1}$, обозначенных ψ_A' и ψ_A'', ψ_B' и ψ_B'', ψ_C' и ψ_C'' составляются линейные комбинации циклопентадиенильных колец (ЦП). ЦП a_2' (соответственно ЦП $e_\pm''$) $= (1/\sqrt{3})(\psi_A' + \psi_B' + \psi_C')$ и ЦП $e_\pm'$ (соответственно ЦП$e_\pm''$) $= (1/\sqrt{3})(\psi_A' + \omega^{\pm 1}\psi_B' + \omega^{\pm 2}\psi_C'')$, где $\omega = \exp(2\pi i/3)$ (при этом не рассматриваются полностью занятые орбиты колец ψ_0 и свободные орбиты $\psi_{\pm 2}$). На 4 приведенных выше орбитах могут располагаться 12 электронов, от радикалов C_5H_5 имеется только 9 электронов, так что 3 электрона являются неспаренными и могут дать 3 гомеополярные связи с орбитами U соответствующей симметрии: ba_2' (соответственно ba_2'') $= l_1$ ЦП$a_2' + m_1 fa_2'$ (за счет 5*f*-электронов U) и $bl_\pm'$ (соответственно $be_\pm''$) $= l_3$ ЦП $e_\pm' + m_3 je_\pm'$, где $je_\pm'$ (соответственно $je_\pm''$) $= \cos\xi fe_\pm' + \sin\xi de_\pm'$ — *fd*-гибридная орбита U. Кольца электрически нейтральны при $|l_i|^2 \approx 3|m_i|^2$, так что атом U дает для связи 3 электрона, 2 остальных электрона U занимают по одному орбиты sa_1', da_1', fa_1' или гибридные $he_\pm'$ (соответственно $he_\pm''$) $= \cos\xi de_\pm' - \sin\xi fe_\pm'$. Изменение значений l_i и m_i приводит к изменению ионного характера связей. Суммарная электронная конфигурация для II имеет вид $(\psi_{0A})^2(\psi_{0B})^2(\psi_{0C})^2(ba_2')(ba_2'')^2(be')^4(be'')^4(n)(\overline{n})$, где *n* и $\overline{n}$ — несвязывающие орбиты U, которые пока нельзя идентифицировать. При р-ции безводн. $ThCl_4$ с избытком C_5H_5Na получен белый осадок приблизительного состава $(C_5H_5)_4Th$, сходный с циклопентадиенидами редкоземельных металлов. При р-ции в тетрагидрофуране получен р-р, дающий р-ции и ИК-спектр π-циклопентадиенилов, но чистое в-во не выделено. М. Д.

60724. **Химические связи с участием *d*-электронов. Части I, II. Крейг, Макколл, Нюхольм Оргел, Саттон** (Chemical bonds involving *d*-orbitals. Parts I, II. Craig D. P., Maccoll A. Nyholm R.S., Orgell L. E., Sutton L. E.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 332—353; 354—357 (англ.)

I. Рассматривается вопрос о применении ранее предложенного общего критерия прочности связи — интеграла перекрывания $S = \int \Phi_M \Phi_A d\tau$ — для характеристики прочности комплексных соединений металлов (M) с аддендами (A). Величина указанного интеграла зависит от эффективного заряда ядра центрального атома Z_M, обычно определяемого при помощи эмпирич. правил (Slater J. C., Phys. Rev., 1930, **36**, 57). Для каждого типа орбит существует оптимальное значение Z_M, мало зависящее от Z_A, при котором *S* максимален. Конкретные расчеты, однако, дают результаты, не всегда согласующиеся с эксперим. данными. Так, поскольку *Z* (3*d*) серы (1,65) далеко отстоит от оптимального значения (~4,5), гибридизация d^2sp^3 для серы, согласно теории, невыгодна, что противоречит существованию, напр., SF_6. Наблюдаемое расхождение связано не только с неточностью слейтеровских значений Z_M, а также с тем, как показывает автор, что величина Z_M в молекуле отлична от таковой в свободном атоме. Изменение Z_M в сторону увеличения вызвано влиянием поля аддендов. Вследствие этого орбита свободного атома в молекуле контрактируется (притом тем больше, чем электроотрицательнее атом аддендa), что эквивалентно увеличению эффективного значения Z_M. Дан метод графич. определения, реально действующего в молекуле $Z_M' = \alpha$, зависящего от расстояния σ_{MA} и Z_A. Для SF_6 $\alpha = 5{,}55$ (вместо 1,65), что объясняет существование SF_6. Рассматривая влияние центрального атома на адденды, автор указывает, что оно преимущественно носит индуктивный характер в отношении аддендов, лежащих во внешней координационной сфере, и мезомерный по отношению к аддендам, находящимся внутри координационной сферы.

II. Вычислены интегралы перекрывания слейтеровских функций 3*s*-, 3*d*-, 3*p*-, 4*s*- и 4*p*-орбит для различных значений отношения параметров *p/t* (Mulliken, Rieckе, Orloff, Orloff, J. Chem. Phys., 1949; **17**, 1248). Результаты приведены в виде таблиц. В. А.

60725. **Валентные зоны в двумерном графите. Ломер** (The valence bands in two-dimensional graphite. Lomer W. M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1170, 330—349 (англ.)

По методу сильной связи произведен расчет зон энергии валентных электронов в двумерной модели кристалла графита. Волновые функции σ-электронов строятся в виде линейных комбинаций атомных 2*s*-, $2p_x$- и $2p_y$-

функций. Так как элементарная ячейка содержит два атома, то задача нахождения σ-зон сводится к решению векового ур-ния 6-й степени. Для понижения степени ур-ния используется теория групп: строятся операторы проектирования, соответствующие отдельным неприводимым представлениям группы симметрии кристалла графита (применение такого оператора к произвольной функции дает или функцию, принадлежащую к данному неприводимому представлению, или тождественный нуль). Учитывая взаимодействие только ближайших соседей, автор нашел энергию электронов в σ-зонах, как функцию интегралов неортогональности и гамильтоновых интегралов четырех типов: (s, s), (s, p^{-1}), (sp^{1}), $(p^{-1}p)$. Приведены графики зонной структуры энергетич. спектра электронов в двумерном графите для двух различных выборов гамильтоновых интегралов. Зонная структура мало чувствительна к выбору этих интегралов и не может, по мнению автора, сильно меняться, если учесть взаимодействие между более далекими соседями. Валентные σ-состояния образуют **три** соприкасающиеся зоны, полностью занятые в основном состоянии кристалла. Верхняя из зон σ-электронов лежит только на ≈ 1 *эв* ниже зоны π-электронов. Общая ширина валентных зон энергии составляет ~ 10 *эв*. Т. Р.

60726. Сетчатая модель свободного электрона для металлов. II. Коулсон (The free-electron network model for metals: II. Coulson C. A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1129—1135 (англ.)

Предыдущий расчет энергетич спектра электронов в кристалле, произведенный автором на основании сетчатой модели свободного электрона (сообщение I, РЖХим, 1955, 13369), дополнен учетом сильного притяжения электронов вблизи ядер и непостоянства потенциала вдоль линий, соединяющих узлы. Сравнительно медленные изменения потенциала вдоль сегмента между соседними узлами учитываются согласно предложенному ранее методу (РЖХим, 1956, 60884). Принимается, что в узлах решетки локализованы потенциальные ямы, характеризующиеся параметром $\alpha = (8\pi^2 m/h^2) \lim \varepsilon V_0$, где $\varepsilon \to 0$, $V_0 \to \infty$ (ε и V_0 — ширина и глубина потенциальной ямы соответственно). При этом обычное условие для производных от волновой функции в узлах $\Sigma \operatorname{grad} \varphi = 0$ должно быть заменено более общим условием $\Sigma \operatorname{grad} \psi + n\alpha\psi = 0$, где n — число разветвлений. Рассматриваются одно- и двухатомные решетки двух типов симметрии: простая кубич. и плоская гексагональная. Ф-ла, выражающая связь между энергией E и волновым вектором **k**, при наличии потенциальных ям в узлах одноатомной простой куб. решетки приобретает вид $\cos k_x l + \cos k_y l + \cos k_z l = 3 \cos ql - 3\alpha \sin ql/q$, $q^2 = 8\pi^2 mE/h^2$. В отличие от изученного прежде случая $\alpha = 0$ происходит некоторая деформация энергетич. зон, особенно заметная у их краев. Учет непостоянства потенциала между узлами решетки приводит к дальнейшим незначительным изменениям функции $E(\mathbf{k})$. Аналогичные результаты получены для одноатомной гексагональной решетки. В случае двухатомных решеток предполагается, что параметр α принимает значение α_1 в узлах одного сорта и α_2 — в узлах другого сорта. Это может привести к расщеплению энергетич. зоны, причем электроны с одинаковым спином будут преимущественно локализоваться вблизи узлов одного сорта. Такое распределение электронов объясняет антиферромагнитные свойства кристаллов, подобных нитриду бора. М. А.

60727. Связь между электронными уровнями энергии и междуатомными расстояниями в молекулах. Шифрин Ф. Ш., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 233—236

Показано, что для двухатомных молекул, состоящих из атомов одной и той же группы периодич. системы, в особенности, когда атомы одинаковы, электронные термы приблизительно обратно пропорциональны длинам связей: $T_k l = \mathrm{const}$. Аналогичное правило имеет место и для ионизационных потенциалов. Физический смысл этого правила может быть приблизительно представлен следующим образом: если потенциальная энергия электрона в поле двухатомных остатков равна $U = c_0/e - c_1/r_1 - c_2/r_2$, где постоянные c_0, c_1 и c_2 учитывают также и степень экранирования зарядов ядер электронами атомных остовов, то предложенное правило соблюдается при $c_0' = c_0''$, $c_1' = c_1''$, $c_2' = c_2''$ и при «подобии» молекул, т. е. когда $r_1'/r_1 = r_2' r_2 = e'/e = \varepsilon = \mathrm{const}$. Поэтому правило соблюдается лучше в тех случаях, когда указанное «подобие» пары молекул выражено отчетливее. Напр., для пары Na_2, K_2 (к валентному электрону примыкает оболочка с 8 электронами) правило выполняется лучше, чем для пары Li_2, Na_2. Показано, что предложенное правило выполняется также для многоатомных молекул и может быть применено для предсказания значений ионизационных потенциалов. В. А.

60728. О теплотах гидратации ионов металлов побочных подгрупп I и II групп. Скрокко, Сальветти (Contributo alla conoscenza dei calori di idratazione degli ioni dei metalli delle serie secondarie del I° e II° gruppo. Scrocco Eolo, Salvetti Oriano), Ricerca scient., 1954, **24**, № 6, 1258—1274 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В то время как расчет теплот гидратации ионов главных подгрупп I и II групп на основании электростатич. представлений дает достаточно удовлетворительные результаты, для ионов побочных подгрупп следует учитывать взаимодействия, отвечающие как ионным, так и ковалентным структурам, в которых имеет место перенесение одного (или нескольких) электронов из соседних молекул воды на гидратированный ион. Произведен расчет доли этих структур в общей энергии гидратации одно- и двухвалентных ионов. Результаты находятся в удовлетворительном согласии с опытом. Среди элементов главных подгрупп исследованные структуры оказывают влияние только на Be и Mg, имеющих высокие потенциалы ионизации. М. К.

60729. Ионизация и диссоциация, исследованные методом электронного удара. Метилен, метил и метан. Лангер, Хипл, Стивенсон (Ionization and dissociation by electron impact; methylene, methyl, and methane. Langer A., Hipple J. A., Stevenson D. P.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1836—1844 (англ.)

Измерены потенциалы появления ионов C^+, CH^+, CH_2^+, CH_3^+ и CH_4^+ в масс-спектрах метилена, метила и метана, соответственно (C^+ 18,0 $\pm$ 0,2; 17,8 $\pm$ 0,2; 27,0 $\pm$ 0,2; CH^+ 17,1 $\pm$ 0,2; 16,2 $\pm$ 0,2; 23,4 $\pm$ 0,2; CH_2^+ 11,90 $\pm$ 0,1; 15,30 $\pm$ 0,1; 15,5 $\pm$ 0,2). Комбинируя эти данные со спектроскопич значениями потенциала ионизации атома C (11,26 *эв*), авторы получили теплоту образования метана из атомов 15,5 $\pm$ 0,5 *эв* и теплоты сублимации углерода 5,76 *эв* (133 *ккал/моль*) (при теплоте образования CH_4 — 0,78 *эв*). Измеренные потенциалы появления подтверждают спектроскопич. значение энергии диссоциации CH^+ (3,6 *эв*) и приводят к следующим значениям энергий диссоциации (в *эв*): $D(CH_2-H) = 3{,}7_5 \pm 0{,}3$; $D(CH-H) = 3{,}9_0 \pm 0{,}3$; $D(CH_3^+-H) = 1{,}34 \pm 0{,}1$; $D(CH^+_2-H) = 5{,}54 \pm 0{,}2$; $D(CH^+-H) = 3{,}37 \pm 0{,}2$. Найден потенциал ионизации метилена $I^z(CH_2) = 11{,}75 \pm 0{,}1$ *эв*. Сопоставление потенциалов появления иона CH_2^+ в масс-спектрах CH_4 и диазометана дает для теплоты образования диазометана величину 46 $\pm$ 6 *ккал/моль*. Е. Ф.

60730. Изучение свободных радикалов методом масс-спектрометрии. VII. Потенциалы ионизации этила, изопропила и пропаргила; потенциалы появления ионов этих радикалов из некоторых их соединений. Фармер, Лоссинг (Free radicals by mass spectrometry. VII. The ionization potentials of ethyl, isopropyl, and propargyl radicals and the appearance potentials of the radical ions in some derivatives. Farmer J. B., Lossing F. P.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 861—869 (англ.)

Термич. разложением в струе диэтилртути (660°), азоизопропана (655°) и иодистого пропаргила (1000—1100°) были получены свободные этил, изопропил и пропаргил и определены потенциалы их ионизации, равные соответственно 8,78 ± 0,05; 7,90 ± 0,05 и 8,25 ± 0,08 *эв*. Измерены потенциалы появления ионов этих радикалов, соответственно, из следующих соединений: этана 13,05 ± 0,05, пропана (ион изопропила) 11,66 ± 0,05, иодистого изопропила 9,74 ± 0,05, бромистого изопропила 10,45 ± 0,05, хлористого изопропила 11,08 ± 0,05, иодистого пропаргила 10,23 ± 0,06 и бромистого пропаргила 10,76 ± 0,06 *эв*. По этим данным вычислены энергии связи: $D(C_2H_5—H)$ = 98,5 ± 2,3 *ккал/моль*; D(*втор*-C_3H_7 — H) = 86,7 ± 2,3; D(*втор*-C_3H_7—J) = 42,4 ± 2,3; D(*втор*-C_3H_7— Br) = 58,8 ± 2,3; D(*втор*-C_3H_7—Cl) = 73,3 ± 2,3; $D(CH\equiv CCH_2—J)$ = 45,7 ± 3,2; $D(CH\equiv CCH_2— Br)$ = 57,9 ± 3,2. Снят масс-спектр $CH\equiv CCD_3$, причем показана равная вероятность отрыва любого из четырех атомов H при диссоциативной ионизации. При пиролизе *н*-азопропана найдены свободный метил, этилен, азот, *н*-гексан, пропан, пропилен, этан, но не удалось получить свободного *н*-пропила, что авторы объясняют термич. распадом *н*-$C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 31003. В. Т.

60731. Потенциалы ионизации ксилолов и пиколинов. Хигаси, Омура, Баба (Ionization potentials of xylenes and picolines. Higasi K., Omura I., Baba H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 623—624 (англ.)

Из потенциалов появления соответствующих ионов в масс-спектрометре найдены потенциалы ионизации (I, в *эв*) для *о*-, *м*- и *п*-ксилолов и α, β- и γ-пиколинов соответственно: 8,96, 9,01 и 8,86 (все ± 0,02), 9,66, 9,71 и 9,56 (все ± 0,05). Из полученных данных следует, что замещение группы C—H атомом N повышает значение I, в то время как группа CH_3 снижает его. Отмечено, что понижение значения I при наличии групп CH_3 выражено слабее в производных пиридина, чем в производных C_6H_6. На основании этого авторы предполагают, что первый I в производных C_6H_6 в основном определяется π-электронами, в то время как для производных C_5H_5N ионизация происходит за счет несвязывающих электронов атома N. М. П.

60732. Поведение некоторых типов молекул аминов при электронной бомбардировке. Коллен (Le comportement de quelques types de molécules azotées sous l'effet d'un bombardement électronique. Collin Jacques), Bull. Soc., chim. belges, 1953, **62**, № 7-9, 411—427 (франц.)

Определены потенциалы ионизации (I) CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, *н*-$C_3H_7NH_2$, *изо*-$C_3H_7NH_2$, *н*-$C_4H_9NH_2$, *изо*-$C_4H_9NH_2$, *изо*-$C_5H_{11}NH_2$, (*н*-$C_3H_7)_2NH$, (*изо*-$C_3H_7)_2NH$, $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$ и потенциалы появления (A) основных ионов, возникающих при электронной бомбардировке. У всех аминов $I \approx 9{,}65 \pm 0{,}2$ *эв*. Наблюдается уменьшение I при переходе от первичных к вторичным и третичным аминам в соответствии с уменьшением дипольных моментов и электроотрицательности азота. По соотношению $A(NH_2^+) \geqslant I(NH_2) + D(R—NH_2)$, где D — энергия диссоциации, определена энергия связи C—N, примерно одинаковая для различных алифатич. аминов и равная ~3,2—3,9 *эв*. Однако энергия связи C—N, определенная по A алкильного радикала, колеблется в пределах 3,2—5,7 *эв*. Причиной расхождения, по мнению автора, является пренебрежение кинетич. энергией и энергией возбуждения ионов. Из найденных A, литературных данных по I алкильных радикалов и теплоты сублимации углерода 135,8 *ккал* определены энергии связи C—C в ряду алифатич. аминов. М. П.

60733. Поведение галогенозамещенных бензола при электронном ударе. I. Моминьи (Comportement du cycle benzénique halogéno-substitué, sous l'impact électronique. (I). Momigny J.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 3-4, 144—165 (франц.; рез. англ.)

Изучены масс-спектры C_6H_5F, C_6H_5Br, C_6H_5J, C_6H_5Cl при бомбардировке электронами с энергией 70 *эв*. Наблюдались ионы типа $C_6H_5X^+$, X^+, $C_nH_m^+$, $C_nH_mX^+$, а также ионы, образованные в результате вторичных р-ций: CH_2^+, $C_2H_3^+$ и т. п., CHX^+, CH_2X^+ и т. п. Наиболее представлены ионы типа $C_6H_5X^+$. Ионы типа $C_6H_mX^+$ ($m < 5$), образующиеся при отрыве атома H, наблюдались в весьма малых кол-вах. Ионы $C_6H_5^+$, образующиеся при разрыве связи C — X, имеют процентное содержание несколько меньшее, чем $C_6H_5X^+$. С уменьшением энергии связи C — X процентное содержание ионов $C_6H_5^+$ растет. Для ионов, образующихся при разрыве связи C — C бензольного цикла, характерно, что процентное содержание ионов типа $C_nH_m^+$ значительно больше, чем ионов типа $C_{6-n}H_nX^+$. В большинстве случаев процентное содержание ионов обоих этих типов уменьшается при переходе от фторбензола к иодбензолу. Процентное содержание осколочных ионов типа $C_nH_mX^+$ и $C_nH_m^+$ указывает на аналогичное поведение C_6H_6 и C_6H_5F, с одной стороны, и C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J, с другой. Повидимому, механизм образования одинаковых ионов в этих двух группах существенно различен. Н. Б.

60734. Теплота горения дифениламина и энергия связи N—N. Медар (La chaleur de combustion de la diphénylamine et l'énergie de la liaison N—N. Médard Louis), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 467—472 (франц.)

Теплота горения дифениламина (I) определялась калориметрически. После введения всех поправок изотермич. (при 18°) теплота горения I найдена равной 9067,2 ± 2 *кал/г* (вес в пустоте). Для расчета энергии связи N—N определялась также теплота сгорания тетрафенилгидразина (II), равная 9062 ± 4 *кал/г*. Теплоты образования из простых в-в I и II оказались равными —25,57 и —94,82 *ккал/моль* соответственно, а энтальпия связи N—N 40,9 *ккал*. Т. Р.

60735. Поглощение в ультрафиолетовой шумановской области. Изучение паров воды и тяжелой воды. Жоаннен-Жилль (Absorption dans l'ultraviolet de Schumann. Étude de la vapeur d'eau et d'eau lourde. Johannin-Gilles André), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1955, № 31, 205—240 (франц.)

Сводка работ автора (см. РЖХим, 1953, 2751, 2752; 1954, 33768; 1956, 12115). В. Д.-К.

60736. О спектре поглощения паров воды в ультрафиолетовой шумановской области. Жоаннен-Жилль, Водар (Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann. Johannin-Gilles André, m-me, Vodar Boris M.). J. phys. et radium, 1954, **15**, № 3, 223—224 (франц.)

См. РЖХим, 1953, 2751, 2752; 1954, 33768.

60737. Колебания и электронные спектры многоатомных молекул. Дюшен (Les vibrations et les spectres électroniques des molécules polyatomiques. Du-

chesne Jules), Mém. Acad. roy. Belgique. Cl. sci., 1955, **28**, № 8, 74 p. (франц.)

Обзор данных электронных спектров в применении к молекулам SO_2, CF_2, ClO_2, $\overline{ClO_2}$, $COCl_2$, $CSCl_2$ и C_6H_6. М. Д.

60738. К теории цветности органических соединений. I, II. Степанов Б. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2173—2184; 1956, **30**, № 1, 34—49

I. Выдвинуты три основных положения теории цветности органич. соединений: 1) поглощение света органич. молекулами в видимой области спектра имеет место лишь при наличии открытых или замкнутых систем сопряженных двойных связей, причем удлинение сопряженной системы приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону длинных волн; 2) присоединение к сопряженной системе электроно-донорных и электроноакцепторных заместителей, обусловливающих постоянное смещение электронов в системе, приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону длинных волн и увеличению ее интенсивности;3) ионизация органич. молекул, усиливающая электроно-донорные и электроно-акцепторные свойства заместителей, сопровождается дальнейшим смещением полосы поглощения в длинноволновую область и увеличением ее интенсивности; ослабление или уничтожение электроно-донорных свойств заместителей при ионизации оказывает противоположное действие. Справедливость выдвигаемых положений иллюстрируется на многочисленных примерах

II. На основе анализа литературных данных по спектрам поглощения выдвинуты три дополнительных положения теории цветности: 1) уменьшение постоянного смещения электронов в системе двойных связей между электроно-донорным и электронофильным заместителями, вызванное введением новых заместителей или замыканием колец и т. п., влечет за собой сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область; 2) всякое нарушение плоскостного расположения сопряженной системы связей ведет в той или иной степени к сокращению длины сопряженной системы и, следовательно, к смещению полосы поглощения в сторону коротких волн и уменьшению ее интенсивности; 3) комплексообразование с металлами сопровождается углублением окраски, если координационная связь с атомом металла образуется за счет неподеленной пары электронов атома, входящего в сопряженную систему двойных связей В. А.

60739. Электронные состояния кристалла нафталина. Мак-Клур, Шнепп (Electronic states of the naphthalene crystal. McClure Donald S., Schnepp Otto), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1575—1587 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (СП) и флуоресценции (СФ) кристаллов нафталина при 20, 77 и 298° K в поляризованном свете. В СП выделяют четыре участка: 1) группа узких полос $\sim 30\,000$ *см*$^{-1}$, видимая в кристалле, толщиной в несколько *мм*, интерпретируется как синглет-триплетный переход, подтверждением чему служит поведение люминесценции с соответствующего уровня; 2) слабая одиночная линия 31062 *см*$^{-1}$, которая является также началом главной прогрессии в спектре люминесценции; 3) электронный переход 31 480—33 600 *см*$^{-1}$, структура которого, в основном, соответствует ранее полученным результатам (Прихотько А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1949, **19**, № 5, 383). В ряде случаев, однако, имеется систематич. сдвиг полос поглощения этого участка спектра, а их общее число значительно меньше, чем в работе Прихотько; 4) полосатый диффузный спектр в области 33 780—37 000 *см*$^{-1}$ при поляризации падающего света вдоль оси *a* кристалла и непрерывное поглощение при поляризации вдоль оси *b*. Полученный при т-ре жидкого водорода спектр флуоресценции полностью подтвердил результаты Обреимова и Шабалдаса (J. Phys. USSR, 1943, **7**, 168). Показано, что наблюденные ими коротковолновые полосы в спектре люминесценции (и в частности, полоса 31 962 *см*$^{-1}$) принадлежат спектру отражения. Сравнением спектров люминесценции $C_{10}H_8$ и $C_{10}D_8$ доказывается, что в спектре следует разделять два чисто электронных состояния: 31 062 и 31 463 *см*$^{-1}$, причем первая полоса особенно интенсивна в *b*-компоненте спектра, а вторая — полностью поляризована вдоль оси *a* кристалла. Для расшифровки перехода 31 480 — 33 600 *см*$^{-1}$ авторы используют свои данные по смешанному кристаллу дурол-нафталина (РЖХим, 1956, 38684) и считают наиболее вероятной интерпретацией: $A_{1g} \to B_{3u}$, причем резкополяризованные полосы 31 476 (*a*-поляризация) и 31 642 *см*$^{-1}$ (*b*-поляризация) рассматриваются как компоненты перехода 0—0, возникающие в результате экситонного расщепления терма молекулы. Область поглощения кристалла нафталина 33 780—37 000 *см*$^{-1}$ рассматривается как электронный переход $A_{1g} \to B_{2u}$, в котором авторы также находят экситонное расщепление полосы 0—0. Из анализа результатов делается вывод, что как модель ориентированного газа, так и экситонная теория стационарной решетки не дают численного согласия с эксперим. данными. В приложении к работе дается подсчет взаимодействия между состояниями B_{3u} и B_{2u} методом теории возмущения первого порядка. В. Б.

60740. Спектрометрическое исследование углеводородов ряда трифенила и родственных соединений. Деркош, Лангер (Spektrometrische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen der Terphenylreihe und verwandten Verbindungen. Derkosch J., Langer F.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 924—936 (нем.)

Измерены УФ- (в 96%-ном C_2H_5OH) и ИК-спектры (в твердом состоянии) поглощения *о*-(I), *м*-(II) и *п*-(III) трифенилов, а также некоторых их замещенных в центральном фенильном ядре: 3,4,6-триметил-**I** (**IV**), 2,3,5-триметил-**III** (**V**), 2,4,6-триметил-**II** (**VI**), 2,3,6-триметил-**II** (**VII**). В УФ-спектрах батохромное смещение у **III** относительно **II** вызвано сопряжением всех трех фенильных колец. Гипсохромное смещение у **I** связано с пространственными препятствиями копланарному расположению колец в *о*-положении. Введение метильных групп в *о*-положении к фенильным кольцам приводит к гипсохромным смещениям вследствие выхода последних из плоскости центрального кольца. Слабая полоса 36 000 *см*$^{-1}$ в соединениях **IV**, **V**, **VI** и **VII**, близкая к полосам мезитилена и псевдокумола, приписана центральному замещ. ядру. В ИК-спектрах отмечают наличие полос колебаний C = C 1590—1602 и 1485—1500 *см*$^{-1}$, полос колебаний связи C—H монозамещ. фенильных колец (1072—1078, 740—770 и 690—707 *см*$^{-1}$), колебаний C—H центральных дизамещ. колец (1,2-дизамещ 750, 1,3-дизамещ. 762 и 1,4-дизамещ. 839 *см*$^{-1}$), колебания C—H пентазамещ. фенильных колец находятся в пределах 872—882 *см*$^{-1}$. Приведенные данные могут служить для идентификации соответствующих систем в других соединениях. Н. С.

60741. О виниленовом сдвиге в ассимметричных фенилметинах. Вицингер, Зонтаг (Über den Vinylensprung bei asymmetrischen Phenylmethinen. Wizinger R., Sontag H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 363—372 (нем.)

Получены спектры поглощения ω-фенилполиенов с электроноакцепторной группой в конце цепи, Y = — CH — $(CH = CH)_n$ — C_6H_5 (**I**) и (Z — CH = CH— $(CH = CH)_n$ — C_6H_5 ClO_4 (**II**), где Y — группировка, содержащая сопряженную с полиеновой цепью карбонильную группу, Z — группировка с ониевым атомом, а *n* равно 0 — 5. При удлинении полиметиновой

цепи на одну виниленовую группу имеет место батохромный сдвиг λ(макс.) (Δ_{n-n_1}), уменьшающийся по мере увеличения числа виниленовых групп, т. е. все соединения образуют «сходящиеся» ряды. Величины Δ_{0-5} и Δ_{0-1} в различных рядах заметно колеблются, но почти во всех случаях, за исключением производных тианафтена и роданина, они больше, чем в симметричных дифенилполиенах. Высказано предположение, что малые величины Δ в производных тианафтенона и роданина обусловлены тем, что атомы серы кольца могут выступать как электроположительные заместители. Получены и исследованы **I** с Y = *o*-C_6H_4 — CO — C(—S) =, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; Y = S — CS — NH — CO — C =, ***n*** = 0,1,2,3; Y = C_2H_5OCO — C(CN) =, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; Y = *o*-C_6H_4 < CO_2 > C =, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; Y = C_6H_5-COCH=, ***n*** = 0,1,2,3,5; CO — NH — CO — NH — —CO — C =, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; C(CH_3) = N — N(C_6H_5)— —CO—C =, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; **II** Z = N(CH_3)C_6H_5 — —C = CH — C(C_6H_5) = CH — C —, ***n*** = 0,1,2,3,4,5; Z = 2 (N-метилхинолинил), ***n*** = 0,1,2,3,4,5; Z = 2 (N-этилбензселеназолил), ***n*** = 0,1,2,3; Z = O — C(C_6H_5)= =CH — C(C_6H_5) — CH — C —, ***n*** = 0,1,2,3,4,5. Н. С.

60742. **Исследование с помощью ультрафиолетовых спектров хромофорных групп C=O и C=NH. Шурц, Трейбер, Топлак** (UV-Untersuchungen über den C=O- und den C=NH-Chromophor. Schurz J., Treiber E., Toplak H.), Z. Electrochem., 1956. **60**, № 1, 67—70 (нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой к-т, их эфиров, ангидридов, диамидов и динатриевых солей. Максимумы поглощения этих соединений лежат при частотах >47 500 $см^{-1}$, однако по положению края полосы поглощения можно судить, что полосы эфиров или ангидридов смещены батохромно, тогда как поглощение динатриевых солей с четным числом углеродных атомов смещается гипсохромно, а с нечетным — батохромно, что находится в связи с альтернирующим действием индуктивного эффекта. Исследованы также спектры поглощения биурета, ε-капролактама, хлоргидрата гуанидина (**I**), диацетамида (**II**), β-иминобутиронитрила (**III**), этилового эфира имида угольной к-ты (**IV**) и диэтилового эфира имида угольной к-ты (**V**). Значения $\nu'_{(макс)}$ (в $см^{-1}$) и lg $\varepsilon_{(макс)}$ составляют соответственно для **I** 38 200; 1,25; **II** 38.500; 1,95; **III** 38 600; 4,28; **IV** 39 400; 1,10; **V** 44 500; 1,45. Наличие алкоксигруппы у атома углерода имидной группы приводит к гипсохромному смещению максимума. Очень большой lg $\varepsilon_{(макс)}$ **III** приписывается наличию в этом соединении сопряжения между имидной и нитрильной группами. Н. С.

60743. **Спектральная характеристика некоторых производных α-пиррола и его N-замещенных в ультрафиолетовой области. Андризано, Паппалардо** (Caratterisctiche spettroscopiche U. V. di alcuni derivati pirrolici α ed N-sostituiti. Andrisano Renato, Pappalardo Giovanni), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, **1430**—1437 (итал.)

Получены УФ-спектры производных пиррола (**I**): с α-COR и R = H, CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5, NH_2; N-метил-**I** с α-COR и R = H, CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5; N-ацетил-**I**; производных фурана (**II**) с α =COR и R=H, CH_3, NH_2 У производных **I** и **II** имеются 2 максимума поглощения в областях 2550—2900 и 2250—2250A. Заместители R вызывают гипсохромный сдвиг в последовательности OH > NH_2 > OCH_3 > CH_3; метилирование N почти не изменяет спектра; $\lambda_{(макс.)}$ производных пиррола > $\lambda_{(макс.)}$ производных фурана, спектр **I** с α-$COCH_3$ сдвинут в сторону коротких волн по сравнению с N-метил-**I** С. С.

60744. **Исследование симметричных диарилдиселенидов. Кьеричи, Пассерини** (Ricerche sui diaril-diseleniuri simmetrici. Chierici L., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. Industr. Bologna, 1953, **11**, № 4, 102—103 (итал.)

Сняты УФ-спектры в области 205—400 *мμ* спирт. р-ров ArSeSeAr (Ar = C_6H_5 (**I**), *п*-толил (**II**), ***п***-ClC_6H_4 (**III**), ***п***-BrC_6H_4 (**IV**), *о*-BrC_6H_4 (**V**), *м*-BrC_6H_4 (**VI**) и ***п***-$O_2NC_6H_4$ (**VII**), *о*-$O_2NC_6H_4$ (**VIII**) и *м*-$H_2NC_6H_4$ (**IX**), *о*- и *м*-$CH_3CONHC_6H_4$, мезитил (**X**), *о*-C_6H_5—C_6H_4, ***п***-$C_6H_5C_6H_4$, $C_6H_5CH_2$, ***п***-$O_2NC_6H_4CH_2$ (**XI**)). Спектры **I**—**IV** характеризуются $\lambda_{(макс.)}$; 240—255 *мμ* (lg ε 4,2—4,4) и перегибом в области 265—275 *мμ* (lgε 3,7—3,9); в области 330 *мμ* для этих в-в наблюдается второй более слабый максимум (lgε 3,0—3,3), который обусловлен взаимодействием электронов атомов Se; этот максимум особенно выражен у **X**, что объяснено увеличением взаимодействия атомов Se под влиянием групп *о*-CH_3. Спектры **V**—**IX** почти не отличаются от спектров диарилдисульфидов, отмечается только небольшой батохромный сдвиг $\lambda_{(макс.)}$; у **XI** вследствие наличия изолированной группы CH_2. Л. Я.

60745. **Исследования симметричных диарилдиселенидов. Кьеричи, Пассерини** (Ricerche sui diarildiseleniuri simmetrici. Chierici L., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 3, 131—137 (итал.)

Получены УФ-спектры поглощения 23 симметричных замещ. диарил- и дибензилдиселенидов с замещающими группами CH_3, C_6H_5, Hal, NO_2, NH_2, $NHCOCH_3$. Приведена таблица длин волн и интенсивностей поглощения в области 200—260 *мμ*, в которой проявляется взаимодействие между Se и ароматич. ядром, и поглощения в области выше 300 *мμ*, характерного для системы Se—Se. У $(C_6H_5Se)_2$ (**I**) имеются, как и у $(C_6H_5S)_2$, максимумы 240 и 329 *мμ*. Кривая для $(C_6H_5CH_2Se)_2$ существенно отличается от кривой для **I**. Введение групп CH_3 в пара-положение не изменяет спектра **I**, тогда как орто-замещение сказывается на спектре. Отмечено отличие спектров (*п*-$C_6H_5C_6H_4Se)_2$ и (*м*-$C_6H_5C_6H_4Se)_2$. Обсуждается влияние других замещающих групп. Н. Г.

60746. **К изучению некоторых серусодержащих органических соединений. Часть II. Поглощение в ультрафиолетовой области и хромофорные свойства некоторых диарилсульфидов. Леандри, Манджини, Пассерини** (Contributo alla conoscenza di alcuni composti solforati organici. Nota II. Assorbimento u v. e proprietà cromoforiche di alcuni diarilsolfuri. Leandri Giuseppe, Mangini Angelo, Passerini Riccardo), Gazz. chim., ital., 1954, **84**, № 1, 3—35 (итал.)

С целью изучения свойств сопряженных связей и доказательства неплоской структуры молекул изучены УФ-спектры диарилсульфидов, диарилсульфоксидов и диарилсульфонов в зависимости от замещающих групп. Установлено, что при низких т-рах (—180 и —140°) УФ-спектры дифенилсульфида и ***п***, ***п'***-дитолилсульфида не имеют колебательной структуры. Изучены спектры некоторых производных дихлордифенилсульфидов и полиметилдифенилсульфидов, где не было обнаружено каких-либо стерич. препятствий, равно как и в метилированных и галогенированных полинитродифенилсульфидах. Измерены и изучены УФ-спектры тиоанизола и его метил- и хлорпроизводных и их аналогов из

класса дифенилсульфидов. Сообщение I см. Mangini A. и др., J Chem. Soc., 1952, 1168. А. М.

60747. Ультрафиолетовые спектры поглощения замещенных аминотриазинов. Овербергер, Шапиро (The ultraviolet absorption spectra of substituted aminotriazine. Overberger C. G., Shapiro Seymour L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 1855—1858 (англ.)

Исследованы УФ-спектры 4-замещенных 2-амино-6-фениламино-1,3,5-триазина с заместителями: Н (I), CH_3 (II), CH_2Cl (III), $CHCl_2$ (IV), CCl_3 (V), C_2H_5 (VI), $CBrHCH_3$ (VII), $CH=CH_2$, $CH_2CH_2OCH_3$ (VIII), $CH_2CH_2OC_2H_5$ (IX), $CH_2-CH_2O-HC_3H_7$ (X), CH_2CH_2OH (XI), COO^- (XII), $COOCH_3$ (XIII), $-COOC_2H_5$ (XIV), $-COOC_3H_7$ (XV), $CONHNH_2$ (XVI), OH (XVII), $OCOCH_3$ (XVIII), других производных 1,3,5-триазина: 2-амино-6-*n*-бромфениламино- (XIX), 4-этил-2-амино-6-*n*-бромфениламино- (XX), 2-метоксиэтил-4-ацетиламино-6-фениламино-, 4-ацетиламино-6-фениламино- и солей VIII с уксусной, трихлоруксусной, гептафтормасляной и хлористоводородной к-тами. Все соединения имеют максимум поглощения в области 280—240 *mμ*. В спектрах II и VI по сравнению со спектром I наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения и увеличение ее интенсивности. Наличие брома в XIX и XX также вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения и увеличивает ее интенсивность. В спектрах III, IV, V и VII (галоид при α-углеродном атоме) наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения; интенсивность поглощения изменяется в следующей последовательности: 3Cl>Br = 2Cl>Cl. Спектры XII—XVI сходны. Полосы поглощения в спектрах VIII—XI в сравнении с VI показывают незначительный гипсохромный сдвиг. При увеличении силы к-ты в солях VIII интенсивность полос поглощения падает. Смещение полос в спектрах и изменение интенсивности авторы пытаются истолковать на основе представлений о перемещении электронной плотности от заместителя в положении 4 к триазиновому или фенильному ядрам в возбужденном состоянии. Приведены кривые поглощения ряда соединений. Е. П.

60748. Отделенные хромофорные системы. XXVIII. Сравнительное изучение спектров поглощения ариламидов *n*-нитрофенилуксусной, *n*-нитрогидрокоричной, γ-(*n*-нитрофенил)-масляной и *n*-нитробензойной кислот. Смирнов Е. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 1014—1021

Измерены УФ-спектры поглощения (СП) ариламидов *n*-нитрофенилуксусной (I), *n*-нитрогидрокоричной (II), γ-(*n*-нитрофенил)-масляной (III) и *n*-нитробензойной (IV) к-т, содержащих в пара- и мета-положениях арильного остатка группы $N(CH_3)_2$, OCH_3 и OH, а также СП *n*-нитротолуола и ариламидов соответствующих жирных к-т. СП производных I, II и III, содержащих одинаковые заместители, практически совпадают и имеют максимумы: *n*-OCH_3 254—260 *mμ*, *n*-OH 258—260 и *n*-$N(CH_3)_2$ 274—278. Все соединения имеют, кроме того, перегиб в области 340 *mμ*, а производные $N(CH_3)_2$ также небольшой «хвост» в длинноволновой области. Коротковолновые максимумы всех этих соединений совпадают по положению и интенсивности с суммой измеренных отдельно СП *n*-нитротолуола и соответствующего замещенного ариламида уксусной к-ты, т. е. определяются поглощением не взаимодействующих между собой нитротолуольной и ариламидной электронных систем. Производные IV имеют две четко выраженные полосы: OCH_3 250—256 и 326—327, OH 252—254 и 333—336 и $N(CH_3)_2$ 270 и 380 *mμ*, и заметно отличаются от суммы СП отдельных компонент. В *м*-производных имеют место те же закономерности, но коротковолновый максимум разделяется на два, в соответствии со СП суммы отдельных компонент. Возникновение длинноволновой полосы в производных IV связывается с изомеризацией амидной группы в $-C(OH)=N-$, делающей возможным взаимодействие электронных систем обеих частей молекулы, что подтверждается отсутствием этой полосы в СП N-метильного производного *n*-(4-нитробензоил)-аминофенола, в котором изомеризация невозможна. В конц. р-рах все исследованные соединения обнаруживают отклонения от закона Бера, что связывается с наличием в р-рах межмолекулярного взаимодействия, являющегося причиной окраски их в твердом состоянии. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1956, 21692. Н. С.

60749. Связь между строением и окраской моноазоацетоацетарилидов. Уитмор, Зуккерман (Relationship of chemical constitution to color in the mono azo acetoacetarylides. Whitmore W. F., Zuckerman Samuel), Amer. Ink Maker, 1956, **34**, № 1, 28—35 (англ.)

Действием арилдиазониевых солей на ацетоацетанилид или 2-нитро-4-метилбензолдиазониевой соли на ацетоацетарилиды в среде ацетата или формиата натрия получены арилазоацетоацетанилиды $R-C_6-H_4-N=N-CH(COCH_3)-CONHC_6H_5$ (I) с R 2-, 3- или 4-CH_3, 2-, 3- или 4-Cl, 2- или 4-OCH_3, 2-, 3- или 4-OC_2H_5, 2-, 3- или 4-NO_2, 2-, 3- или 4-Br, 2- или 4-C_6H_5, 1-нафтил, 2-нафтил, соединенный с N=N (желтые кристаллы) и 2-нитро-4-метилбензолазоацетоацетарилид (2-NO_2, 4-CH_3) $C_6H_3-N=N-CH(COCH_3)-CONHC_6H_4R$ (II) с теми же R (оранжевые кристаллы) и измерены их спектры поглощения в видимой области в $CHCl_3$. $\lambda_{(макс)}$ всех I расположены при $\lambda<400$ *mμ*. О влиянии заместителей на окраску авторы судят по смещению длинноволновой ветви кривой поглощения. $\lambda_{(макс)}$ всех II расположены в области 412—431 *mμ*. Установлено, что 1) замещения на Hal в мета- или орто-положениях вызывают гипсохромный сдвиг или не меняют $\lambda_{(макс)}$; замещение в пара-положении в I вызывает слабый батохромный сдвиг; 2) метильные алкоксигруппы действуют батохромно, влияние усиливается в ряду мета < орто, пара; 3) фенильные и нафтильные группы действуют батохромо, 1-нафтил сильнее, чем 2-нафтил-; 4) нитрогруппы в I в мета-положении и в II действуют сильно гипсохромно, а в пара- и орто-положениях в I — батохромно. Влияние заместителей в I сильнее, чем в II. Влияние заместителей и их положения объясняются с позиций теории резонанса. Н. С.

60750. Синтетические антигистамины; ультрафиолетовые спектры поглощения и определение антигистаминов. Бильино, Феррато (Antihistaminici di sintesi: spettri d'assorbimento U. V. e loro determinazione. Biglino Giuseppe, Ferrato Carlo), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, **87**, № 1, 90—98 (итал.)

Получены спектры поглощения этилового эфира хлоргидрата диметиламинобензгидрина, хлоргидрата N-диметиламиноэтил-N-бензиланилина, малеата N-диметиламиноэтил-N-*n*-метоксибензил-α-аминопиридина (I), тартрата 2-метил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидропиридена (II), хлоргидрата (2-диэтиламиноэтил)-фентиазина (III), хлоргидрата (2-диметиламиноизопропил)-фентиазина. Близкие по строению в-ва имеют одинаковый ход кривых поглощения. Показана возможность анализировать тройные смеси антигистаминов с различным строением. Приводится пример анализа I, II, III в 95%-ном спирте. С. С.

60751. Исследование УФ-спектров поглощения водных растворов пирокатехина в зависимости от концентрации и pH. Жуле, Карпени, Аман (Etude des spectres d'absorption UV des solutions aqueuses de pyrocatéchine, en fonction des concentrations et du pH. Joulé Ludovic, Car-

péni Georges, Hamann Yolande, M-lle), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 448—450 (франц.)

УФ-спектры поглощения пирокатехина (П) и его одновалентного ($П^-$) и двухвалентного ($П^{2-}$) ионов характеризуются двумя максимумами, смещающимися батохромно при переходе от П к $П^-$ и от $П^-$ к $П^{2-}$. П существует в недиссоциированной форме при pH ~2, главным образом в форме $П^-$ при pH ~11 и $П^{2-}$ при pH ~15. При переходе от разб. р-ров к конц. р-рам λ (макс.) смещается очень незначительно к длинным волнам. Наибольшее смещение ($\Delta\lambda = 3-4$ *мμ*) имеет место при pH 9,06, при котором электрометрич. измерениями (РЖХим, 1956, 39155) установлено существование в конц. р-рах ассоциатов строения $2П \cdot П^- \cdot 2H_2O$. Отсюда следует, что ассоциация П и его ионов не сказывается заметным образом на их спектрах поглощения. Н. С.

60752. Батохромные сдвиги при солеобразовании. IV. Об иодидах, роданидах и других солях с углубленной окраской. Крёнке (Bathochromie durch Salzbildung. IV. Über farbvertiefte Jodide, Rhodanide und andere Salze. Kröhnke Fritz), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 851—863 (нем.)

Установлено, что многие органич. циклоаммониевые катионы образуют глубокоокрашенные в твердом виде соли не только со сложными комплексными анионами $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Mo(CN)_8^{4-}$, способными отдавать свои электроны (сообщение III, РЖХим, 1955, 51716), но и с более простыми анионами, в которых эта способность имеется лишь в виде тенденции (Br^-, J^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, N_3^-, SCN^-, $SeCN^-$). Появление окраски обусловливается легкой деформируемостью электронных оболочек этих анионов и катионов (их поляризуемостью) в результате чего кристаллич. решетка таких солей имеет не чисто ионный характер, а напоминает в какой-то степени агрегат недиссоциированных молекул, в которых электроны частично находятся в совместном обладании катиона и аниона. Эта точка зрения подтверждается тем, что 1) окрашенные соли получаются лишь с анионами слабых к-т; 2) окраска углубляется при введении в циклоаммониевый катион электроотрицательных заместителей, приводящих к ослаблению его основности; 3) окраска р-ров солей углубляется с уменьшением диэлектрич. проницаемости (ДП) р-рителя, т. е. с уменьшением его диссоциирующей способности. Р-ры в р-рителях с высокой ДП, в которых эти соли диссоциированы, бесцветны; 4) окраска углубляется при плавлении, в результате разрушения кристаллич. решетки, приводящего к еще большему приближению строения солей к молекулярному типу; 5) окраска углубляется при нагревании р-ров в р-рителях с низкой ДП. Таким образом, окраска таких солей определяется не только соотношением окислительно-восстановительных потенциалов катиона и аниона, но также степенью электрофильности положительного центра катиона и деформируемости электронной оболочки (поляризуемости аниона). Ниже приведены, соответственно, окраска, форма кристаллов, т. пл. в °C и окраска расплава (в скобках) исследованных солей. Соли пиридина: иод-*n*-хлорбензилат, бесцветные призмы, 143—144 (желт.); иод-*м*-иодбензилат, светложелтые таблички, 110 (желт.); иод-2,6-дихлорбензилат, слабожелтые призмы, 200—201 (красн.); иод-*о*-нитробензилат, темножелтые таблички, 198—199 (темнокрасн.); иод-2,4-динитробензилат, темножелтые полиэдры, 156—158 (темнокрасн.); иод-3,4-диметоксибензилат, бесцветные таблички, 220—221 (красн.); иод-(*n*-иодбензоил)-метилат, бесцветные таблички, 235—236 (разл.); бром-2,4-динитрофенилат, светложелтые иглы, 225; иод-2,4-динитрофенилат, из воды ($(C_{11}H_8O_4N)J + {}^1/_3H_2O$), светложелтые иглы (высушенн. или из ацетона, оранж.), гидрат, 79—81, безводный, 169—171 (темнокрасн.); 2,4,6-тринитробензилазид, оранжево-красные полиэдры (разл. выше 99); 2,4,6-тринитробензилнитрит, желто-красные таблички, 88 (разл.); 2,4-динитрофенилроданид, темножелтые палочки, 124—125 (красн.), 2,4-динитрофенилнитрит, желто-красные микрокристаллы, 136—137 (красн.); триметилен-*бис*-пиридиниодид, бесцветные октаэдры, 147—148 (желт.); тетраметилен-*бис*-пиридиниодид, бесцветные октаэдры, 202—203 (темножелт.); соли замещенных пиридинов: иод-*n*-нитробензилат 2,6-диметилпиридина, желтые полиэдры, 209—210 (красно-коричн.), иод-*n*-нитробензилат 4-амилпиридина, светложелтые листочки, 110—112 (оранж.); бром-*n*-нитробензилат 3-бромпиридина, матовожелтые таблички моногидрата, 213—214 (желт.-красн.); иодбензоилметилат 3-бромпиридина, листочки, 181 (темнокрасн.); иодбензоилметилат 2-хлорпиридина, лимонно-желтые призмы, 153 (темнокрасн.); бром-*n*-нитробензилат 3-нитропиридина, светлокрасные призмы, 174—175 (темнокрасн.); соли хинолина: иод-*n*-хлорбензилат, желтые призмы, 187—188; иод-*n*-иодбензилат, желто-красные таблички, 196—197 (темнокрасн.); иод-2,6-дихлорбензилат, желто-красные призмы, 185 (красно-коричн.); иод-*n*-нитробензилат, желтые иглы, 197—198 (темнокрасн.); иод-3,4-диметоксибензилат, светложелтые таблички, 176—177 (темнокрасн.); *n*-хлорбензилпиридиний сульфит ($(C_{16}H_{13}NCl)_2SO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$), лимонно-желтые микрокристаллы и красноватые темножелтые листочки, 158—159 (разл.); *n*-иодбензилроданид, желтоватые призмы, 171—172 (красн.); *n*-иодбензилазид (моногидрат, лимонно-желт. призмы, безводн. красно-коричн.), т. пл. сухого 108—109 (желто-красн.); 2,6-дихлорбензилроданид, светложелтые призмы, 159—160; соли изохинолина: иод-*n*-хлорбензилат, лимонно-желтые ромбоэдры, 173—174; иод-3,4-диметоксибензилат, слабожелтые таблички, 205—206 (светлооранж.); иод-2,4-динитрофенилат, желто-красн. 221—222. Н. С.

60753. Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. III. Лейко-основания трифенилметановых красителей. Вартанян А. Т., Ж. физ. химии, 1955, № 9, 1555—1563

Измерены УФ-спектры поглощения (СП) твердых пленок лейко-оснований (ЛО) трифенилметановых красителей парафуксина (I), малахитового зеленого (II) и кристаллического фиолетового (III), полученных как путем возгонки их в вакууме (см. сообщение II РЖХим, 1956, 35001), так и восстановлением твердых пленок красителей газообразным H_2S при 100° (II и III) и 150° (I). Сравнение с СП спирт. р-ров ЛО, полученных растворением этих твердых пленок, а также синтетич. ЛО, показывает, что полосы поглощения твердых пленок сдвинуты к длинным волнам на 900—1000 *см*$^{-1}$, причем в коротковолновой полосе спирт. р-ров ЛО II и ЛО III наблюдается слабая колебательная структура, отсутствующая в твердых пленках. В ЛО полоса ~300 *мμ* представляет собой смещенную полосу фенильных групп трифенилметана, а полоса ~260 *мμ* вызвана наличием диметиламиногрупп и представляет смещенную из дальней УФ-области полосу последних. В темноте на воздухе пленки ЛО трифенилметановых красителей устойчивы; на свету в присутствии кислорода регенерируется краситель, однако вследствие происходящего одновременно процесса фотохим. окисления красителя полного совпадения кривых поглощения чистых и регенерированных из ЛО красителей не получается. СП продуктов фотохим. выцветания имеют характерные полосы поглощения с $\lambda_{(макс.)}$ в случае I и II 358 *мμ* и в случае III 450 *мμ*. Н. С.

60754. Спектрофотометрическое исследование гексанитродифениламина. Часть I. Молекулярные

и ионные формы в диоксане. Кертес, Гольдшмидт (A spectrophotometric study of hexanitrodiphenylamine. Part 1. The molecular and ionic forms in dioxan. Kertes S., Goldschmidt J. M.E.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 401—404 (англ.)

Потенциометрическое титрование 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина (I) в виде 0,01 *M* р-ра в диоксане (II) р-ром 0,1 н. KOH в смеси C_2H_5OH—II (1 : 10) показало, что I является сильной к-той ($pK_a = 0,35$). При нейтр-ции имеет место батохромное смещение полосы поглощения и р-р из желтого становится красным ($\lambda_{макс}$ смещается от 355 до 415 *мμ*). Аналогичные изменения вызывает прибавление воды и нитратов Li, Na и K. Прибавление сильных к-т приводит к пожелтению р-ров. Уксусная к-та не может полностью восстановить окраску Причиной кислотных свойств I является наличие равновесия между аминной и ацинитроформами, а причиной углубления окраски при ионизации — возможность осцилляции отрицательного заряда между всеми нитрогруппами. Н. С.

60755. Влияние добавления алкилсульфатов калия и натрия на флуоресценцию и спектры поглощения водных растворов родамина 6G. Матага, Кондзуми (Influence of the addition of alkyl sodium and potassium sulfates upon the fluorescence and absorption spectra of aqueous solution of rhodamine 6G. Mataga Noboru, Koizumi Masao), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 2, 177—188 (англ.)

Измерены при 13, 23 и 55° спектры поглощения и относительная интенсивность флуоресценции водн р-ров родамина 6 G (I) в присутствии алкилсульфатов натрия и калия с различной длиной алкильной цепи. В случае метилсульфата натрия и бутилсульфата калия, взятых в различных конц-иях, спектры поглощения и флуоресценция р-ров I не изменялись. Амилсульфат натрия при конц-ии $>10^{-1}$ *моль/л* вызывал слабое тушение флуоресценции. С октилсульфатом натрия тушение наблюдалось при конц-ии $> 5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. В присутствии лаурилсульфата натрия при конц-ии $> 10^{-5}$ *моль/л* происходило тушение флуоресценции и изменение спектра поглощения I Из полученных данных следует, что, когда алкилсульфаты способны к образованию мицелл, а краситель имеет тенденцию к ассоциации, происходит изменение флуоресценции и спектров поглощения р-ра красителя. Повышение т-ры приводит к смещению равновесия ассоциации в сторону образования мономеров красителя и высокомолекулярных ионов. См. также РЖХим, 1953, 809; 1954, 30219. А. З.

60756. Влияние поливинилсульфата калия на спектры поглощения водного раствора пиронина G. Матага, Кондзуми (Influence of the polyvinyl potassium sulfate upon the absorption spectra of the aqueous pyronine G solution. Mataga Noboru, Koizumi Masao), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 2, 167—176 (англ.)

Измерены при 27° спектры поглощения водн. р-ров пиронина G (I) при различных конц-иях. Найдены максимумы при 545 *мμ* (α-полоса, усиливается при разбавлении) и 512,5 *мμ* (β-полоса, ослабляется при разбавлении). Предполагается мономер—димерное равновесие, вычислена константа димеризации $K = 6,38 \cdot 10^{-4}$. При увеличении конц-ии до $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* максимум β-полосы смещается в сторону более коротких волн, вследствие более чем димерной ассоциации. Добавление к I поливинилсульфату калия (II) (конц-ия $I > 4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, конц-ия $II < 10^{-2}$ *г/мл*) вызывает появление новой полосы с максимумом ~ 465 *мμ*, которая обусловлена а) изменением электронного состояния ионов красителя вследствие взаимодействия их с ионами электролита, б) изменением агрегации I, сорбированного на ионах II. Предыдущее сообщение см. Mataga N., Koizumi M., J. Polytechn. Osaka City Univ., 1952, 3, 21). А. З.

60757. Поляризация флуоресценции некоторых органических монокристаллов. Пестей (Polarisation de la fluorescence de quelques monocristaux organiques. Pesteil Paul), J. phys. et radium., 1954, 15, № 5, 407—409 (франц.)

Изучалась поляризация люминесценции монокристаллов в зависимости от их ориентации. Из 10 полос в спектре люминесценции нафталина в области 3100—3800 А 4 определяются диполем, расположенным параллельно ширине, остальные — параллельно длине молекулы. Наличие переходов двух различных типов поляризации констатировано и у аценафтена У антрацена все полосы в области 3900—4900 А определяются диполем, параллельным ширине молекулы. Спектр флуоресценции дифенила простирается от 3000 до 3900 А, поляризация очень велика Установлен один переход, параллельный длине молекулы. У стильбена (неплоская молекула) переход параллелен связи —CH= =CH—. Антрацен в стильбене и толане обнаруживает те же свойства, его молекулы не параллельны молекулам стильбена или толана. Стильбен в толане и дибензиле имеет те же свойства, что и чистый стильбен. Стильбен вместе с антраценом в толане дают два различных поляризационных спектра; поляризации здесь такие же, как если бы кристалл толана содержал только антрацен или стильбен. Автор подчеркивает сходство поляризационных спектров нафталина и аценафтена. Флуоресценция антрацена одинакова во всех исследованных кристаллич. р-рах. М. В.

60758. Колебательная структура спектров фосфоресценции ароматических кристаллов при очень низких температурах. Пестей, Змерли (Structure vibrationnelle des spectres de phosphorescence de cristaux aromatiques aux très basses températures. Pesteil Paul, Zmerli Adnan), Ann. phys., 1955, 10, 1079—1097 (франц.)

Обзор работ авторов (РЖХим, 1955, 28276, 42377; 1956, 24832, 24834).

60759. Фотопроводимость некоторых цианиновых красителей. Нелсон (Photoconductivity of some cyanine dyes. Nelson R. C.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 1, 10—13 (англ.)

Исследована в вакуумных условиях фотопроводимость (Ф) слоев пинацианола, дицианина А, криптоцианина, неоцианина, этилового красного и хинальдинового красного, осажденных из спирт., водн.-спирт. и водн.-р-ров Ф зависит от условий осаждения слоев. Ф слоев пинацианола, полученных при 50° из спирт. (абс.) р-ра, пропорциональна интенсивности освещения; время установления стационарной проводимости $<0,01$ сек.; при постоянном освещении стационарная проводимость не зависит от т-ры (20—65°); спектральная кривая фотопроводимости похожа на кривую поглощения разб. р-ра в неполярном р-рителе, но смещена в сторону длинных волн примерно на 40 *мμ*. Стационарная Ф слоя, полученного при комнатной т-ре, пропорциональна квадратному корню из интенсивности освещения, не зависит от т-ры (20—35°) и достигается за 20 мин. Ф слоев, полученных из водн. и водн.-спирт. р-ров, пропорциональна $\exp(-0,42/kT)$. Объяснение наблюдаемым явлениям дается на основании допущения отсутствия в слоях моноэнергетич. ловушек большой плотности и наличия красителя в полимерном состоянии. Автор считает, что оптич. сенсибилизация этими красителями может быть объяснена переносом носителей заряда. А В.

60760. Ультрафиолетовая спектрофотометрия. Правило для вычисления положения максимума поглоще-

ния в насыщенных кетонах. Марони, Дюбуа (Spectrophotométrie ultraviolette: règle de calcul pour la position du maximum d'absorption dans les composés cétoniques saturés. Maroni P., Dubois J. E.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol, 1954, **51**, № 7-8, 402—403 (франц.)

Предложено эмпирич. правило для нахождения длины волны максимума поглощения в насыщ. алифатич. кетонах. Значение длины волны для данного р-рителя зависит от числа замещающих групп у атомов углерода, соседних с группой CO. Для производных кетонов $\lambda (m\mu) = \lambda_0 + 3\alpha + 2\beta$, где α и β — числа алкильных заместителей у α и β атомов C, λ_0 — длина волны поглощения р-рителя. На основании данных для полос поглощения 19 насыщ. кетонов показано, что это правило соблюдается с точностью до ± 2 *мμ*. Получены новые данные по максимумам поглощения для метилизопропилкетона, диэтилкетона, метил-*втор*-бутилкетона, диизобутилкетона и этилизопропилкетона. М. П.

60761. Ультрафиолетовые спектры комплексов ацетонилацетона с трехвалентными металлами. Басу, Чаттерджи (UV-spectra of acetonyl acetonate complexes of tervalent metals. Basu Sadhan, Chatterjee Kumar Krisna), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 124—125 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ (РЖХим, 1956, 24830) исследованы УФ-спектры комплексов ацетонилацетона с трехвалентными Cr(**I**), Co(**II**), Fe(**III**), Al(**IV**) и Mn (**V**). У р-ра **I** в спирте найдена полоса поглощения при 335 *мμ*, соответствующая смещенной полосе аддендa 275 *мμ*. Сильное батохромное смещение подтверждает предположение авторов о наличии в таких комплексах сильных π-связей, образованных Cr в состоянии d^2sp^3 за счет использования d^3-орбит и дающих полосу поглощения при 275 *мμ*. Наряду с указанным смещением в длинноволновую сторону **I** дает также полосу поглощения в коротковолновой стороне при 255 *мμ*, указывающую, по мнению авторов, на наличие в **I**, кроме двойных связей, ординарных ковалентных связей Cr. Для **II** наблюдаются лишь полосы поглощения в коротковолновой области при 257 и 230 *мμ*, первая из которых может быть приписана структуре с ординарной ковалентной связью. Отсутствие гипсохромного сдвига указывает на то, что в **II** π-связи нет. Поскольку в случае **III**, **IV** и **V** на полосу 275 *мμ* аддендa комплексообразование не оказывает никакого влияния, авторы считают эти комплексы ионными, что подтверждено также магнитными исследованиями. М. П.

60762. Спектры поглощения комплексов Co (III). I. Анализ кривых первой и второй полос поглощения. Симура, Цутида (Absorption spectra of Co(III) complexes. I. Curve analyses of the first and second absorption bands. Shimura Yoichi, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 572—577 (англ.)

Получены кривые поглощения водн. р-ров: $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$; $[CoEn_3](ClO_4)_3$; *транс*-$[CoEn_2(NH_3)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$; *цис*-$(CoEn_2(NH_3)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$; [Co En_2 гликоколят] $(ClO_4)_2$; [Co En_2 лейцинат] $(ClO_4)_2$; [Co $(NH_3)_4$ оксалат] ClO_4, H_2O; [CoEn_2 оксалат] $Cl \cdot 3H_2O$; $[Co(NH_3)_4CO_3]ClO_4$; $[CoEn_2CO_3]ClO_4$; α-[Co (гликоколят)$_3$]; β-[Co (гликоколят)$_3$]; [Co (оксалат)$_3$] $K_3 \cdot 3H_2O$; $[Co(O_6Mo_6O_{18}H_6](NH_4)_3 \cdot 7H_2O$ (En — этилендиамин). Для аппроксимации кривых поглощения с учетом их асимметрии предложено ур-ние $\varepsilon = \varepsilon_{(макс.)} \exp [-(\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta'(\nu_{(макс)} - \nu)})^2/\delta']$, где $\delta' = 2,6 [(\nu_k + \nu_l)/2 - \nu_{(макс.)}$ характеризует асимметрию полос, а $\theta = (\nu_k - \nu_l)/2\sqrt{\ln 2}$ — ее полуширину. Воспользовавшись этим ур-нием, авторы разбивают эксперим. кривые на полосы и устанавливают: 1) частоты максимумов двух полос хорошо выражаются ф-лой $\nu_2 = 1,189\,\nu_1 + 13,31$ (ν в 10^{13}/сек.); 2) в спектрах всех оксалатных комплексов Co вторая полоса более интенсивна, чем первая, тогда как у других в-в интенсивности обеих полос близки; 3) полуширина первой полосы меньше, чем второй; 4) асимметрия первой полосы больше, чем у второй. Для определения полной интенсивности полосы интегрированием приведенного ур-ния получено $F = \int \varepsilon d\nu = 1,06\ \varepsilon_{(макс.)} (\nu_l \nu_k)$. В. Б.

60763. Выделение и очистка Am^{241} и спектры поглощения растворов трехвалентного и пятивалентного америция. Холл, Херниман (The separation and purification of americium-241 and the absorption spectra of tervalent and quinquevalent americium solutions. Hall G. R., Herniman P. D.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2214—2221 (англ.)

Описано выделение Am^{241} (25 *мг*), полученного при β-распаде Pu^{241}. Отделение Am от Pu производилось окислением Pu (4+) до Pu(6+) бихроматом с последующим осаждением Am в виде фторида. Окончательная очистка Am производилась вымыванием конц. HCl из ионообменника дауэкс-50. Исследованы спектры поглощения Am(3+) и AmO_2^+ в области 250—1000 *мμ*. В области $\lambda > 400$ *мμ* спектр Am(3+) в 0,1 $HClO_4$ (полосы 504, 814, 1050) хорошо согласуется с измерением ранее (РЖХим, 1953, 2729). При $\lambda < 400$ *мμ* положения максимумов те же, но найденные значения коэфф. экстинкции больше. В этой области наблюдается понижение интенсивности поглощения во времени при сохранении общей структуры спектра. В спектре Am (3+) в HCl при увеличении конц-ии к-ты наблюдается размытие полос поглощения с постепенным передвижением границы сплошного поглощения в сторону длинных волн, достигающем 400 *мμ* при $C_{HCl} = 10$ *м*; в видимой области спектра существенных изменений не происходит. На этом основании в противоположность полосам в видимой области, интерпретируемым как запрещенные переходы внутри 5*f*-оболочки, полосы в УФ-области спектра интерпретируются авторами как разрешенные переходы на внешнюю сферу атома, чувствительные к воздействию внешней сферы. Найдено, что полоса 504 *мμ* Am(3+) не подчиняется закону Ламберта — Бера, что объясняется наложением рассеянного света при применяемых малых ширинах щели (10 A) и устраняется увеличением ширины щели. Исследовано самовосстановление AmO_2^+ в р-рах в HCl и $HClO_4$ по интенсивности полос при 514 и 715 *мμ* с использованием коэфф. поглощения, определенных интерполяцией к бесконечно разбавленным р-рам: 514 *мμ* 45,6 (0,1 *M* $HClO_4$), 44,4 (0,5 *M* HCl), 39,1 (2,5 *M* HCl), 35,7 (5*M* HCl); 715 *мμ* 59,3 (0,1 *M* $HClO_4$), 56,4 (0,5 *M* HCl), 51,9 (2,5 *M* HCl), 47,4 (0,5*M* HCl); 814 (Am (3+)~5/0,5 *M* HCl), ~4(2,5 *M* HCl) и ~6(5*M* HCl). Диспропорцирования AmO_2^+ не обнаружено. Д. Г.

60764. Спектрохимическое исследование цианидных комплексов. III. Интенсивности поглощения в видимой области пруссокомплексов, координационно связанных с замещенными анилинами. Сиира, Масуда (プルソ錯鹽に關する分光化學的研究. 第 3 報. アニリン置換體を配位したプルソ錯鹽の可視部吸收強度について. 新良宏一郎. 増田勲), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1284—1287 (япон.)

Измерены спектры поглощения 12 пруссокомплексов, образующихся при р-ции различных пара- и мета-производных анилина с $[Fe(CN)_5NH_3]$. Полоса, присущая всем пруссокомплексам, появляется при частоте ν $75 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$. В видимой области появляется сильная полоса, интенсивность которой пропорциональна константе замещения σ Гамметта. Сообщение II, РЖХим, 1956, 28206.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 12959. K. Yamasaki,

60765. Исследование спектрально-диффузной фотолюминесценции растворов солей церия, празеодима и неодима. Шишловский (Дослі дження спектрально-дифузної фотолюмінесценції розчині в солей церію, празеодиму та неодиму. Шишловський О. А.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1955, **13**, № 7, 81—91 (укр.; рез. русс.)

Рассмотрены литературные данные и данные автора по фотолюминесценции водн. р-ров 3-валентных солей Ce, Pr и Nd, которые в отличие от других солей редких земель характеризуются диффузными спектрами, аналогичными изученным автором р-рам солей Ta и Pb. На основе анализа спектров поглощения и испускания р-ров рассматриваемых солей автор пришел к заключению, что несмотря на диффузность спектров, оптич. центром в этих солях являются катионы. В р-ре катионы практически не дают связей гомеополярного характера с другими ионами и тем самым существенно отличаются от катионов тяжелых металлов. Ближний порядок вокруг катионов и в этом случае играет некоторую роль, но он вовсе не определяет положения и характера спектров данных ионов. Измерения квантового выхода, фосфороскопич. наблюдения, исследование природы элементарного излучателя по широкоугольной интерференции приводят автора к заключению, что во всех исследованных случаях имеет место дипольное излучение катионов, обусловленное разрешенными переходами электронов с внешней электронной оболочки $5d$ на внутреннюю, хорошо защищенную электронную оболочку $4f$. Структура в спектрах, которая, несмотря на их диффузность, все же может быть отмечена, находится в хорошем соответствии с теоретически ожидаемой. М. П.

60766. О применимости статистической трактовки уширения спектральных линий вследствие давления и допплер-эффекта. Собельман И. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 24—25

Критерием применимости статистич. концепции в теории уширения спектральных линий является выполнение неравенства $\omega - \omega_0 \gg v^{n/(n-1)}/c_n^{1/(n-1)} = \Omega$ (РЖХим, 1956, 53649), где v — относительная скорость, а c_n и n определяются типом взаимодействия. Уширения вследствие давления и допплер-эффекта рассматриваются как случаи прямоугольной частотной модуляции $\Delta = a_n$ при $t_n \leqslant t \leqslant t_n + \tau_n$, где a_n и τ_n — случайные независимые переменные. Цуг волн дает вклад в интенсивность в малом частотном интервале вокруг $\omega_0 + a_n$, если $1/\tau_0 \ll a_n$. В задаче уширения вследствие давления роль a_n играет максим. смещение частоты при столкновении $c_n \rho^n$, где ρ — прицельное расстояние, $1/\tau_n$ — величина, обратная длительности столкновения. Распределение интенсивности между областями $\omega - \omega_0 > \Omega$ и $\omega - \omega_0 < \Omega$ зависит от плотности возмущающих частиц N, хотя Ω от N не зависит. При допплеровском уширении роль a_n играет смещение частоты излучения атома, движущегося со скоростью v, равное $\Delta\omega = \omega_0 v/c$, причем v сохраняет постоянное значение v_n в течение времени свободного пробега τ_n, т. е. v_n и τ_n являются случайными независимыми переменными. Статистич. выражение для допплеровского уширения справедливо при $v_n (\omega_0/c) = \tau_n \gg 1$ или $L \gg \lambda$, где L — длина свободного пробега, λ — длина волны. При $L \leqslant \lambda$ распределение интенсивности дисперсионное, аналогичное ударному с шириной $2/\tau_0$, где τ_0 — газокинетич. время свободного пробега. Последний результат имеет значение для линий комбинационного спектра в газе, соответствующих полносимметричным колебаниям бездипольных молекул, для которых эффективный поперечник уширения может быть меньше газокинетического. О. Ю.

60767. Расчет нормальных колебаний с учетом ангармоничности. IV. Селеноводород. Гамо (非調和性を考慮した基準振動の研究・第4報・セレン化水素・蒲生俗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 18—19 (япон.)

Вычислены частоты норм. колебаний H_2Se по Деннисону с потенциальным полем Юри-Брэдли. 4 силовые константы вычислены из данных для H_2Se и D_2Se. Силовая константа для вал. кол. Se — H найдена $3{,}00 \cdot 10^5$ *дн/см*, для H — Se — H $0{,}43 \cdot 10^5$ *дн/см*. Две другие силовые константы, относящиеся к взаимодействию H — H, являются малыми разностями больших величин и поэтому не могли быть определены точно. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 3164.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 12957. Masaji Kubo.

60768. Нормальные колебания 1,2-дихлорэтана. Накагава (1,2ジクロルエタンの振動型について・中川一朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 178—181 (япон.)

Теоретич. вычислены частоты норм. кол. 1,2-дихлорэтана. Найдено, что все колебания, за исключением вал. кол. C—Cl поворотного изомера, разделяются на колебания атомов H и скелетные колебания. Вал. кол C—H и деф. кол. CH_2 не зависят от остальной части молекулы как в случае *транс*-формы, так и поворотного изомера. Хотя вал. кол. C—C и деф. кол. CH_2 имеют почти одинаковую частоту, взаимодействие мало, поэтому первое можно рассматривать как почти чисто скелетное колебание. Вал кол. C—Cl в *транс*-изомере не зависит от деф. кол. CH_2, в поворотном изомере скелетное колебание и колебание атомов H взаимодействуют. А. З.

60769. Приближенный расчет деформационных частот C—H. Накагава (CH.變角振動の近似的取報いについて・中川一朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 12, 1259—1265 (япон.)

Рассчитаны деформационные частоты CH_3Cl, метилендихлорида, $CHCl_3$, этана и этилендихлорида по G—F-матричному методу с применением потенциального поля Юри-Брэдли. В первом приближении частоты были вычислены из произведений диагональных элементов G — F-матриц, относящихся к различным видам рассматриваемых колебаний. Во втором приближении приняты в расчет недиагональные элементы. Частоты, найденные из 1-го приближения и 2-го приближения и из строгого расчета, сопоставлены с эксперим. значениями. Найдено, что 1) поправка из недиагональных элементов необязательна для деф. кол. CH_2 и 2) то же справедливо для вырожденного деф. кол. CH_3. Для других колебаний эта поправка необходима, но результаты 1-го приближения правильны в пределах средней ошибки 5%. Следовательно, приближенные значения частот достаточны для отнесения деф. кол. C—H.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 2856. Masaji Kubo.

60770. Определение силовых постоянных из данных по спектрам комбинационного рассеяния: молекулы, радикалы и группы пирамидального типа XY_3 Венкатесварлу, Сундарам (Evaluation of force constants from Raman effect data: molecules, radicals and groups of pyramidal XY_3 type Venkateswarlu K, Sundaram S.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 2, 180—183 (англ.)

Молекулы принадлежат к группе симметрии C_{3v} и имеют по две частоты колебаний A_1 и E. Полная потенциальная функция содержит 5 силовых постоянных f_d, f_{dd}, f_α, $f_{\alpha\alpha}$ и $f_{d\alpha}$. В 10 случаях из 17 (NH_3, ND_3, PH_3,

PCl_3, PF_3, PBr_3, $SbCl_3$, $BiCl_3$, AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, ClO_3, BrO_3, JO_3, $SiCl_3$, $SiBr_3$, CF_3) постоянная f_d известна, и эксперим. значения четырех частот для каждой молекулы использованы для определения остальных четырех силовых постоянных. В 7 остальных случаях принято $f_{d\alpha} = 0$ и определены остальные 4 постоянные. Для ND_3, PH_3, ClO_3, BrO_3, JO_3 найденные значения f_d использованы для вычисления d (X—Y) по ф-ле Бэджера. Приводится таблица значений углов YXY, наблюденных частот и вычисленных силовых постоянных для указанных 17 молекул. М. К.

60771. Вычисление степеней деполяризации линий комбинационного рассеяния молекул CBr_3X. К р а п п, Ф е р и г л, У и б е р (Calculation of depolarization factors of the Raman lines of CBr_3X molecules. K r u p p Robert H., F e r i g l e S a l v a d o r M., W e b e r A l f o n s), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 355—357 (англ.)

Приводится полная система силовых постоянных, использованных для расчета частот полносимметричных колебаний CBr_3H, CBr_3D, CBr_3Cl, CBr_3F. Вычисленные частоты почти полностью совпадают с наблюденными. В результате решения колебательной задачи найдены элементы матрицы **L**, определяющей форму колебаний, и элементы матрицы $\mathbf{L}^{-1}$. Для поляризуемости связей и их производных получены значения (приведены α_{n_1}, α_{n_2}, α'_{n_1}, α'_{n_2}): C—H 0,79; 0,58; 1,28; 0,31; C—Cl 3,67; 2,08; 2,82; 0,68; C—Br 5,04; 2,88; 3,23; 0,83. Для молекул CBr_3H, CBr_3D, CBr_3Cl вычислены след и анизотропия тензора производных поляризуемости, из них найдены (РЖХим, 1956, 15305) и степени деполяризации ρ (первая цифра — вычисленное, вторая — измеренное значение, в скобках частота): CBr_3H (3022) 0,24, 0,32; (540) 0,12, 0,19; (222) 0,49, 0,23; CBr_3D (2247) 0,26; (518) 0,12; (222) 0,50; CBr_3Cl (747) 0,83; (326) 0,04, 0,46; (213) 0,49, 0,57. Вычисленные значения согласуются с измеренными для вал. кол., но сильно расходятся для деформационных колебаний. М. К.

60772. Составные инфракрасные полосы неплоских деформационных колебаний CH замещенных бензолов. У и ф ф е н (Infra-red summation bands of the out-of-plane C—H bending vibrations of substituted benzene compounds. W h i f f e n D. H.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 5, 253—263 (англ.)

Полосы в ИК-спектрах производных бензола в области 1650—2000 *см*$^{-1}$ отнесены к составным тонам неплоских деф. кол. CH (700—1000 *см*$^{-1}$). В исследуемой области у бензола наблюдаются частоты 1529 (671 × $\times(A_{2u})$ + 879 (E_{1g})), 1808 (849 (E_{1g}) + 970 (E_{2u})), 1955 (970 (E_{2u}) + 985 (B_{2g}). Эти частоты в монозамещенных бензолах C_6H_4X (X = CH_3, OH, CN, Cl, NO_2), благодаря понижению симметрии, расщепляются и дают совокупность полос со средним значением: 1588, 1659, 1745, 1799, 1870, 1944 *см*$^{-1}$. Заметные отклонения от средней величины наблюдались у бензонитрила и нитробензола (повышение на ~ 30—50 *см*$^{-1}$). Для дизамещенных (CH_3, CH_3; CH_3, OH; CH_3, CN; Cl, Cl) также найдены характерные полосы: для *о*-производных (средние величины) 1502, 1616, 1685, 1728, 1730, 1799, 1842, 1868, 1911, 1954 *см*$^{-1}$, отклонения у *о*-крезола ~ — 20 *см*$^{-1}$, у толуолнитрила + 20 *см*$^{-1}$; *м*-производных 1564, 1658, 1686, 1746, 1752, 1780, 1840, 1808, 1868, 1908 *см*$^{-1}$ и для *п*-производных 1657, 1757, 1801, 1901 *см*$^{-1}$. Аналогично рассмотрены 1, 2, 3-, 1, 2, 4-, 1, 3, 5-метилзамещенные и ксиленолы, а также тетраметилзамещенные бензола. Для каждого составного тона дано отнесение и указано его происхождение. Ю. Е.

60773. Спектроскопические наблюдения над простыми ненасыщенными кетонами. М е к к е, Н о к (Spektroskopische Beobachtungen an einfachen ungesättigten Ketonen. M e c k e R., N o a c k K.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 4, 150—151 (нем.; рез. англ., франц.)

Измерены ИК-спектры поглощения в области частот группы C=O ряда ненасыщ. кетонов с разветвленными радикалами: 3,4-диметилпентен-3-она-2 (**I**) 1686 *см*$^{-1}$, 3,4-диметилгексен-3-она-2 (**II**) 1684; 3,4-диметилгептен-3-она-2 (**III**) 1686, 3,4-диметилпентен-4-она-2 (**IV**) 1712, 3,4-диметилгексен-4-она-2 (**V**) 1709 и 3,4-диметилгептен-4-она-2 (**VI**) 1712. Низкое значение $\varepsilon_{(макс.)}$ (6500—1900) при сохранении положения $\lambda_{(макс.)}$ 246—247 *мμ* (характерного для несопряженных кетонов) в УФ-спектрах **I**, **II**, **III** не является результатом примеси изомерных им **IV**, **V** и **VI**, что доказывается отсутствием частот 1709—1712 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах **I**, **II**, **III**. Авторы считают объяснение низкого $\varepsilon_{(макс.)}$ и аномального положения $\lambda_{(макс.)}$ только пространственными затруднениями (Braude E. A. и др., J. Chem. Soc., 1949, 1890) недостаточным, так как 4-метил-пентен-3-он-2, в котором эти затруднения также имеются, поглощает нормально ($\lambda_{(макс.)}$ 236 *мμ*, $\varepsilon_{(макс.)}$ 12 000). Для объяснения авторы привлекают эффект сверхсопряжения с метильной группой в положении 3, так как направление вызываемых им электронных смещений противоположно смещениям α, β-ненасыщ. кетонах. Нормальное поглощение 3-метилпентен-3-она-2 ($\lambda_{(макс.)}$ 229 *мμ*, $\varepsilon_{(макс.)}$ 1090) показывает, что одного эффекта сверхсопряжения недостаточно и для проявления его необходимо наложение пространственных затруднений. В этой связи отмечается большая легкость изомеризации **I**, **II**, **III** соответственно в **IV**, **V** и **VI**. Н. С.

60774. Инфракрасные спектры поглощения дизамещенных нафталинов. К а м а д а, Т а н а к а (ナフタレン核二置換體の赤外線吸收スペクトル・鎌田仁，田中誠之），分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 2, 98—101 (япон.; рез. англ.)

Измерены ИК-спектры поглощения большого числа дизамещ. нафталинов, применяющихся в синтезе промежуточных продуктов при изготовлении красителей. Обнаружено характеристич. поглощение (в μ) в области 10,5—14 μ: для 1,2-замещенных при 12,3—12,4 и 13,4—13,5; 1,4-замещенных при 11,9—12,1 и 13,1—13,2; 1,5-замещенных при 12,7—12,9; 1,7-замещенных при 11,3—11,5, ~12,1 и ~13,3; 2,3-замещенных при 11.4—11,5; 2,6-замещенных при 12,1-12,4 и 2,7-замещенных при 10,9—11,0 и 11,8—12,0. Дизамещенные нафталина с заместителями лишь в β-положении и сульфогруппой или ее солью в любом положении всегда обнаруживают сильное поглощение при 9,1 μ. А З.

60775. Инфракрасный спектр поглощения вторичных спиртовых групп. Н и с и н о, У к и д а, К о м и н а м и (第2級アルコール基の赤外線吸收スペクトル・西野豊，浮田純二， 小南次夫）， 工業化學雜誌， Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 159– 160 (япон.)

ИК-спектр поглощения изопропилового спирта при разбавлении CS_2 смещается от 9,02 к 9,33 μ. При промежуточных конц-иях наблюдаются обе полосы. Предполагается, что последняя полоса обусловлена свободными вторичными спирт. радикалами, а также, что полосы поглощения пленки поливинилового спирта при 8,74 и 9,14 μ относятся соответственно к связанным с H и свободным вторичным спирт. радикалам.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 13783 Katsuya Inouye.

60776. Влияние гидратирования и изменений pH на ИК-спектр дезоксирибонуклеиновой кислоты. Л е н о р м а н, Л о з (Effets comparés de l'hydratation et des variations de pH sur le spectre I. R de l'acide désoxyribonucléique. L e n o r m a n t H., L o z e

C. d e), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1504—1506 (франц.)

В ИК-спектре поглощения пленок из дезоксирибонуклеиновой к-ты, полученной из р-ров с pH 6, наблюдаются полосы у 1692, 1655 и 1609 *см*$^{-1}$. Полоса поглощения 1692 *см*$^{-1}$ при гидратировании смещается к 1708 *см*$^{-1}$. При дейтерировании происходит смещение полос к 1660, 1622 и 1575 *см*$^{-1}$; полоса поглощения 1660 *см*$^{-1}$ при гидратировании расщепляется на две у 1649 и 1680 *см*$^{-1}$. Для пленок, полученных из р-ров с pH 2, получены аналогичные результаты В спектрах пленок, полученных из щел р-ров, полоса 1692 *см*$^{-1}$ ослаблена, но имеются полосы 1655, 1609 и 1575 *см*$^{-1}$. В дейтеропроизводном полоса 1660 *см*$^{-1}$ также ослаблена, но есть полосы 1622 и 1575 *см*$^{-1}$. Изменения в спектрах связываются с кетоенольной таутомерией. Спектры пленок из кислых р-ров соответствуют ионизации пуриновых и пиримидиновых аминогрупп с присоединением протона; в нейтр. среде аминогруппы не ионизованы, а в щел. среде происходит ионизация енольных групп с потерей протона. Е. П.

60777. Инфракрасные спектры и строение нуклеогистона из тимуса. Л о з, Л е н о р м а н (Spectre I.R. et structure de la nucléohistone de thymus. L o z e C. d e, L e n o r m a n t H.), Bull. Soc., chim. France, 1956, № 3, 450—452 (франц.)

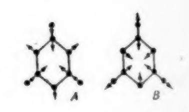
Исследованы ИК-спектры поглощения (СП) в области 1800—1400 *см*$^{-1}$ р-ров нуклеогистона (I) в D_2O и в р-рах 0,15 н. и 5 н. NaCl в D_2O, а также этих р-ров в присутствии ксилолсульфоната Na (II), денатурирующего протеины, и фермента — дезоксирибонуклеазы (III) —, деполимеризующего нуклеиновую к-ту (IV). СП р-ров I в D_2O и 0,15 н. NaCl характеризуется полосами протеиновой части I в α-форме 1650, 1445 и 1465 *см*$^{-1}$ и перегибом 1690 *см*$^{-1}$, характерным для IV. Прибавление II в большой конц-ии приводит к полному разжижению гелеобразного р-ра I, а при меньшей (7,5%) осаждает протеиновую часть. При этом ясно выступают полоса 1645 *см*$^{-1}$ и перегиб 1690 *см*$^{-1}$, принадлежащие полимерной форме IV, полоса 1650 *см*$^{-1}$ исчезает и появляется полоса 1625 *см*$^{-1}$, характерная для денатурированного (форма β) протеина. Прибавление III приводит к деполимеризации IV, что видно по уничтожению перегиба 1690 *см*$^{-1}$ и по появлению полос 1660 и 1640 *см*$^{-1}$, из которых первая присуща α-форме протеинов. При совместном действии II и III полоса 1645 *см*$^{-1}$ и перегиб 1690 *см*$^{-1}$ IV исчезают, полоса 1660 *см*$^{-1}$ смещается к 1655 *см*$^{-1}$ и интенсивность ее сильно уменьшается. Одновременно возникает полоса 1625 *см*$^{-1}$ β-формы протеина. Полоса 1655 *см*$^{-1}$ приписана неполному денатурированию протеина. В 5 н. NaCl деполимеризация IV под действием III не происходит. Из приведенных данных следует, что I представляет собой комплекс полимерных нуклеиновой к-ты (в β-форме) и протеина (в α-форме). Н. С.

60778. Исследование инфракрасных спектров внутримолекулярных комплексов металлов с некоторыми производными имидазола. Х а р к и н с, У о л т е р, Г а р р и с, Ф р е й с е р (An infrared study of the metal chelates of some imidazole derivatives. H a r k i n s T h o m a s R., W a l t e r J o s e p h L., H a r r i s O t h o E., F r e i s e r H e n r y), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 260—264 (англ.)

Получены кривые ИК-поглощения в области 2—15 μ внутримолекулярных комплексов с металлами 2-(2-пиридил)- и 2-(*о*-оксифенил)-производных бензимидазола, имидазолина, бензоксазола и бензтиазола 2-(2-пиридил)-бензимидазол имеет широкую полосу поглощения в области 3 μ, обусловленную вал. кол N—H. Ширина полосы поглощения и сужение ее в направлении низких частот указывают на сильное влияние водородной связи. Образование комплекса с металлом снижает валентную частоту N—H. 2-(*о*-оксифенил)-бензимидазол имеет широкую полосу поглощения при 2530 *см*$^{-1}$, обусловленную вал. кол. O—H; при образовании комплекса с металлом эта полоса отсутствует вследствие разрыва связи O—H. Комплексы с металлами имеют полосу поглощения при 8,0 μ, регулярно смещающуюся параллельно обычному порядку устойчивости металлов; особенно сильное смещение найдено у комплексов 2-(*о*-оксифенил)-бензоксазола с металлами. А. З.

60779. Пульсационная частота в спектрах комбинационного рассеяния метилпроизводных циклогексана. *Цис*- и *транс*-1,3,5-триметилциклогексаны. Ш ю р д о г л у, Б а у в е н с, Д у х а р д (Fréquence raman de «pulsation chez les dérivés méthylés du cyclohexane cis et trans 1,3,5-triméthylcyclohexanes. C h i u r d o g l u G., B a u w e n s A. N., m-lle, D o e h a e r d T.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 11—12, 486—499 (франц.)

Получены спектры комб. расс. полностью *цис*-1Э, 3Э, 5Э-триметилциклогексана (I) и *цис-цис-транс*-1,3,5-триметилциклогексана (II). Авторы утверждают, что благодаря наличию трех симметрично расположенных заместителей обычная пульсационная симметричная частота циклогексана, 802 *см*$^{-1}$, расщепляется на две, отвечающие двум формам нормальных колебаний *A* и *B*. Нормальное колебание *A*, связанное со значительным изменением связей C—C кольца, представляется в I частотой 848 *см*$^{-1}$, а колебанию *B*, связанному с изменением углов C—C—C, соответствует частота 518 *см*$^{-1}$. Ю. Е.



60780. Колебательные спектры некоторых смешанных галоидных соединений бора. Л и н д е м а н, В и л ь с о н (Vibration spectra of some mixed halides of boron. L i n d e m a n L o u i s P., W i l s o n M. K e n t), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 242—249 (англ.)

Изучены спектры комб. расс. и ИК-спектры равновесных систем $BX_3 + BY_3 \rightleftarrows BX_2Y + BXY_2$, где X, Y = F, Cl, Br. Изменение конц-ий BX_3 и BY_3 позволяет выделять полосы, принадлежащие BX_2Y и BXY_2. Спектры $^{10}BF_3$, $^{11}BF_3$, $^{10}BCl_3$, $^{11}BCl_3$, $^{10}BBr_3$, $^{11}BBr_3$ использованы для вычисления силовых постоянных. С найденными силовыми постоянными решена задача о нормальных колебаниях смешанных галогенидов бора. Вычисленные частоты сопоставлены с наблюденными и дана полная классификация фундаментальных частот BF_2Cl, $BFCl_2$, BF_2Br, $BFBr_2$, BCl_2Br и $BClBr_2$ (для ^{11}B и ^{10}B) по представлениям группы C_2. Обсуждены возможные изменения некоторых силовых постоянных при сравнении молекул BF_2Cl, BF_3 и BCl_3. Изучение спектров комб. расс. жидких BCl_3 и BBr_3 не подтвердило гипотезу об образовании димеров. М. К.

60781. Спектроскопия в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне. Б е р р у с, Г о р д и (Millimeter and submillimeter wave spectroscopy. B u r r u s C h a r l e s A., G o r d y W a l t e r), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 599—602 (англ.)

Измерены вращательные спектры ряда линейных молекул в диапазоне 0,8—3,0 *мм*. Все измеренные вращательные линии с высокими *J* (для $Br^{81}CN$ до $J \to J + 1 = 41 \to 42$) описываются ф-лой $\nu_0 = 2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3$, а *l* — удвоение уровней в первом возбужденном вырожденном колебательном состоянии — дает дублет $\Delta\nu = 2q(J+1)$. Найдены следующие значения постоянных B_0 (первая цифра), D_J (вторая цифра) и *q* (третья цифра) в (*Мгц*): HCN 44315,99; $9{,}04_0 \cdot 10^{-2}$; DCN 36207,42_0; $5{,}73_8 \cdot 10^{-2}$; N_2O 12561,5, 63_9; $5{,}35_9$·

$\cdot 10^{-3}$; $23{,}73_6$; $Cl^{35}CN$ $5970{,}83_1$; $1{,}66_3 \cdot 10^{-3}$; $7{,}45_9$; $Cl^{37}CN$ $5847{,}24_3$; $1{,}60_8 \cdot 10^{-3}$; $7{,}16_6$; $Br^{79}CN$ $4120{,}22_1$; $8{,}84_4 \cdot 10^{-4}$; $3{,}91_5$; Br^{81} CN $4096{,}80_8$; $8{,}71_6 \cdot 10^{-4}$; $3{,}86_9$; $OCSe^{76}$ $4068{,}43_8$; $6{,}84 \cdot 10^{-4}$; $OCSe^{77}$ $4042{,}41_3$; $6{,}77_1 \cdot 10^{-4}$; $OCSe^{80}$ $4017{,}64_9$; $6{,}69 \cdot 10^{-4}$, $3{,}17_2$; $OCSe^{82}$ $3994{,}06_4$; $6{,}64_0 \cdot 10^{-3}$.

Т. Б.

60782. Микроволновое поглощение в сжатом кислороде. Мэриотт, Бернбаум (Microwave absorption in compressed oxygen. Maryott A. A., Birnbaum G.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1886 (англ.)

Микроволновое поглощение в O_2, обладающем постоянным магнитным моментом, состоит из двух частей: резонансной с $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ (K — квантовое число вращательного момента молекулы), в основном вблизи 2 $см^{-1}$, и нерезонансной дебаевского типа с $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$. Исследовано поглощение в O_2 при 25°, $\nu = 0{,}0765$ $см^{-1}$ и давлении p до 8 *атм* и при $\nu = 0{,}302$ и $0{,}778$ $см^{-1}$ и p до 40 *атм*. При $\nu = 0{,}0765$ $см^{-1}$ все поглощение практически обусловливается нерезонансным членом, для которого найдено $\mathrm{tg}\,\delta/p$ (максимум) $= 2{,}9 \cdot 10^{-7}$ $атм^{-1}$ (теор. $2{,}87 \cdot 10^{-7}$ $атм^{-1}$) и $\Delta\nu'p = 0{,}017_5$ $см^{-1} атм^{-1}$, что соответствует эффективному диаметру столкновений 2,6А. Из результатов измерений поглощения в O_2 при 0,778 $см^{-1}$ вычиталась нерезонансная часть. Найдено, что при $p > 10$ *атм* наблюдаемая величина $\mathrm{tg}\,\delta/p$ превышает вычисленную, исходя из соотношения Ван-Флека — Вейсскопфа, путем суммирования вклада отдельных линий с учетом значений $\Delta\nu/p$ (РЖХим, 1955, 51267). При 40 *атм* эксперим. значение $\mathrm{tg}\,\delta/p$ в два раза превышает теоретич. Данные могут быть согласованы с ур-нием Ван-Флека — Вейсскопфа, только если резонансные частоты и $\Delta\nu/p$ уменьшаются с ростом p.

Т. Б.

60783. Структура озона, полученная из микроволнового спектра между 9000 и 45 000 *Мгц*. Хьюз (Structure of ozone from microwave spectrum between 9000 and 45 000 Mc. Hughes Richard H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 131—138 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 9000—45 000 *Мгц* измерены спектры 6 изотопных молекул озона, содержащих O^{16} и O^{18}. Спектр O_3^{16} в рассматриваемом диапазоне (исключая неисследованный участок 12 000—15 000 *Мгц*) состоит из 18 линий, интенсивность которых выше 10^{-8} $см^{-1}$. Линии не обладают тонкой структурой и нерегулярно расположены, что характерно для асимметричного волчка. Для идентификации линий O_3^{16} проведены сравнительные измерения интенсивности линий при 93 и 300° К, измерен эффект Штарка и проведен расчет спектра асимметричного волчка для больших и малых J на основе параметров молекулы: длины связи $1{,}26 \pm 0{,}2$A и угла $127° \pm 3°$, полученных методом диффракции электронов (Shand W., Jr, Spurr R. A., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 149). Автор отмечает, что согласно результатам измерения интенсивности при низкой т-ре, в существующих таблицах (Stull D. R., Industr. and Engng Chem., 1947, 39, 517; Keley, U. S. Bureau of Mines Bulletin, 1935, 383) приведены завышенные данные для давления паров озона в области $\sim 80°$ К. При расчете спектра нежесткость молекулы учитывалась путем введения квантового дефекта моментов инерции, для которого получена оценка $(0{,}157—0{,}202) \times 10^{-40}$ $г \cdot см^2$. Идентификацию облегчало наличие в спектре двух линий с малыми J: $2_{02} \to 1_{11}$ при 42 833 *Мгц* и $3_{1,3} \to 4_{04}$ при 11 073 *Мгц*. Окончательно получено для O_3^{16} длина связи $1{,}278 \pm 0{,}002$ А и угол 116° $45' \pm 30'$. Интерпретирован также ряд линий в молекулах $O^{16}O^{16}O^{18}$; $O^{16}O^{18}O^{16}$; $O^{16}O^{18}O^{18}$ и O_3^{18}, содержащихся в обогащенных O^{18} образцах озона. Найденные значения структурных параметров изотопных молекул совпадают для всех исследованных молекул, подтверждая правильность полученных величин. В работе приведены эксперим. значения вращательных постоянных всех изотопных молекул озона; для O_3^{16} они равны 106530,7; 13348,3; 11835,4 *Мгц*. Для двух линий O_3^{16} с низкими J исследование эффекта Штарка позволило определить дипольный момент молекулы $0{,}58 \pm 0{,}05D$.

Т. Б.

60784. Определение потенциальных постоянных озона из эффектов центробежного возмущения. Пирс (Determination of the potential constants of ozone from centrifugal distortion effects. Pierce Louis), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 139—142 (англ.)

Ранее разработанная теория нежесткого волчка (Kivelson D., Wilson E. B., Jr, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1575; РЖХим, 1955, 36678) использована для более тщательного анализа ранее измеренного спектра O_3 (РЖХим, 1954, 21306) и определения 3 вращательных постоянных a, b, c и 4 независимых постоянных центробежного возмущения τ. Найдено a 106534,74, b 13348,95, c 11834,30 *Мгц*, $\tau = -0{,}076246$; 0,453809; $-0{,}300855$; 23,258834, что дает согласие с наблюдаемым спектром с точностью до $\pm 1{,}4$ *Мгц*. Из значений a, b, c найдено $d_{O-O} = 1{,}2760$ А; $< O—O—O = 116° 58'$. Рассчитанные на основе значений τ три колебательные частоты хорошо согласуются с наблюдаемыми в ИК-спектре O_3. Найдено $f_d = 5{,}7007 \cdot 10^5$; $f_\alpha/d_0^2 = 1{,}2847 \cdot 10^5$; $f_{d\alpha}/d_0 = 0{,}3324 \cdot 10^5$ и $f_{d\alpha} = 1{,}5233 \cdot 10^5$ *дн* $см^{-1}$. Полученные силовые постоянные использованы для определения τ в случае $O^{16}O^{18}O^{16}$ и для анализа микроволнового спектра $O^{16}O^{18}O^{16}$. Рассчитаны также колебательные частоты изотопных молекул озона.

Т. Б.

60785. Микроволновый спектр и структура молекул метилхлорацетилена. Костен (Microwave spectrum and moleculas structure of methylchloroacetylene. Costain C. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2037—2041 (англ.)

С помощью штарковского спектрометра в диапазоне 23—26 *кМгц* исследованы переходы $J = 5 \to 6$ в 10 изотопных молекулах CH_3CCCl, содержащих изотопы H, D (полностью дейтерированные молекулы), Cl^{35}, Cl^{37}, C^{12}, C^{13}. В случаях CH_3CCCl^{35} (**I**), CH_3CCCl^{37} (**II**), CD_3CCCl^{35} (**III**) и CD_3CCCl^{37} (**IV**) измерено до 10 линий, благодаря наличию К-расщепления и сверхтонкой структуры из-за квадрупольного момента Cl; для остальных молекул измерены лишь частоты линий с $K = 0$. Для K-расщепления хорошее согласие с теоретич. данными для симметричного нежесткого волчка получено при учете членов вплоть до третьего порядка $H_{JKK}J(J+1)K^4$ в выражении энергии. Найдено, соответственно, для **I**, **II**, **III**, **IV**: $eqQ = -79{,}6 \pm 0{,}1$; $-62{,}6$; $-79{,}6$; $-62{,}7$ *Мгц*; $D_{JK} = 21{,}5$; 20,5; 15,0; 14,4 *кгц*; $H_{JKK} = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$; $2{,}2 \cdot 10^{-2}$; $1{,}3 \cdot 10^{-2}$; $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ *кгц*. Для определения вращательных постоянных B_0 значения постоянных центробежного возмущения D_J рассчитывались исходя из силовых постоянных молекулы в приближении линейной молекулы с поправкой на смещение группы H_3 вдоль оси симметрии из-за изменения угла HCC. Обнаружено, что вклад члена $4(J+1)^3 D_J$ в частоту перехода $J = 5 \to 6$ для всех молекул незначителен: 0,11—0,14 *Мгц*. По эксперим. значениям B_0 вычислены следующие значения параметров молекул: $C—Cl = 1{,}6371$; $C{\equiv}C = 1{,}2069$; $C—C = 1{,}4584$; $C—H = 1{,}1170$; $C—D = 1{,}1138$ A, $\angle HCC = 110° 46'$; ($\angle HCH = 108° 8'$), $\angle DCC = 110° 30'$; ($\angle DCD = 108° 25'$).

Т. Б.

60786. О поглощении микроволн длиной 3,18 *см* в некоторых замещенных фенолах в жидком состоя-

нии. Г х о ш (On the absorption of 3.18 cm microwaves in some substituted phenols in the liquid state. G h o s h D i l i p K u m a r), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 12, 581—586 (англ.)

Исследовано поглощение микроволнового излучения длиной волны 3,18 *см* в жидких *о*-бромфеноле (**I**), 2,4,6-трихлорфеноле (**II**), *о*-метоксифеноле (**III**), *n*-крезоле (**IV**) и дифениловом эфире (**V**) при различных т-рах. В **III** (т-ра 100°) и **IV** (90°) кривая поглощения имеет максимум при значениях $\varepsilon_0 = n^2$ соответственно 2,37; 2,37; $\varepsilon_1 \sim 8$; 6; $\eta \cdot 100 = 0{,}95$; 1,6 и вычисленные по теории Дебая радиусы роторов $a \cdot 10^8$ *см* $\sim 1{,}7$; 1,53 и времена релаксации $\tau \cdot 10^{11} \sim 1{,}358$; 1,469. Найденные значения *a* значительно меньше размеров молекул и свидетельствуют о том, что поглощение обусловлено вращением группы OH относительно связи C—O. Остальные исследованные молекулы не обнаруживают поглощения в интервале т-р от точки замерзания до точки кипения, как и ранее исследованная молекула *о*-хлорфенола (РЖХим, 1956, 35031). В случае **I** отсутствие поглощения показывает, что вращение группы OH запрещено благодаря тому, что атом H в группе OH связан с атомом Br и что все молекулы в жидкости находятся в *цис*-конфигурации. В **II** группа OH также не имеет свободы вращения из-за связи H с Cl (2) или Cl (6). Отсутствие поглощения в **V** подтверждает, что поглощение связано с вращением групп OH. Т. Б.

60787. Отсутствие радиочастотного резонансного поглощения в триэтиламине. Д р а й д е н, М и к и н с (Absence of radio frequency resonance absorption in triethylamine. D r y d e n J. S., M e a k i n s R. J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 2, 252—254 (англ.)

Исследовано диэлектрич. поглощение в триэтиламине, растворенном в нуйоле, в диапазоне 30—300 *Мгц*. В противоположность ранее полученным результатам не обнаружено максимума диэлектрич. потерь ε'' в диапазоне 80 *Мгц*; ε'' монотонно возрастает с частотой, достигая максимума при ~ 5 *кМгц* для р-ров конц-ии 0,48, 1,0 и 1,5 *M*. Потери весьма низки и не имеют максимума в радиочастотной области также для 1,5 *M* р-ра триэтиламина в толуоле. Оценка дипольного момента μ триэтиламина по площади кривой поглощения дает $\mu = 0{,}70$ *D*. Т. Б.

60788. Времена релаксации в магнитном резонансе. П а й н с, С л и к т е р (Relaxation times in magnetic resonance. P i n e s D a v i d, S l i c h t e r C h a r l e s P.). Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1014—1020 (англ.)

Время релаксации T_2, т. е. время, определяющее выход из фазы системы прецессирующих спинов из-за взаимодействия внутри системы, вычислено для простейшей модели с неупорядоченным движением частиц. Педполагается, что возможны лишь два энергетич. состояния частиц: отклонение частоты в результате взаимодействия $+\delta\omega$ или $-\delta\omega$, причем время пребывания в каждом из состояний τ_c. Тогда средний квадрат изменения фазы за время $t\,\overline{\Delta\varphi^2} = t\tau_c(\delta\omega)^2$ и $T_2 = \tau_c(\delta\omega)^2$ $(\overline{\Delta\varphi^2} \sim 1)$. Если взаимодействие осуществляется только в части α интервала $\tau_c T_2 = \alpha\tau_c(\delta\omega)^2$. В случае весьма большого времени корреляции τ_c знак взаимодействия сохраняется в течение всего времени наблюдения и $1/T_2 = \delta\omega$. При малых τ_c сравнительно с $1/\omega_0$ (ω_0 — ларморова частота прецессии), $T_1 = T_2$ и, следовательно, $T_1 = T_c(\delta\omega)^2$. Полученное выражение для T_1 и T_2 используется для расчета ряда свойств ядерного магнитного резонанса: в в-ве содержащем ядра A и B, в сильно различающихся кол-вах, получено для ширины линии ΔH $\Delta H_B/\Delta H_A = \gamma_B/\gamma_A$; при самодиффузии частиц с коэфф. самодиффузии *D* и радиусом *a* получено $1/T_2 = \gamma^4 I(I+1)Nh^2/Da$; в случае взаимодействия спинов ядер с электронами проводимости учитываются только электроны в слое *kT* вблизи уровня Ферми E_F $1/T_1 = (64\pi^2/9)(\gamma_e^2\gamma_n^2/E_F) \times$ $\times |\psi(0)|_F^4 (kT/E_F) N^2$, где $|\psi(0)|_F^2$ — квадрат волновой функции электронов у ядер, нормированный на единицу объема и усредненный по поверхности Ферми; *N* — число атомов в единице объема. Выражение для T_1 использовано также для оценки влияния различных механизмов релаксации на спиновый резонанс электронов проводимости в щел. металлах. В случае спин-спинового взаимодействия электронов с ядрами получено $1/T = (64_\pi{}^2/9)(\gamma_e{}^2\gamma n^2\hbar^3/E_F)$ $|\psi(0)|_F^4 N^2 I(I+1)$, что значительно превышает экспериментально наблюдаемые T_2. Для взаимодействия спинов электронов с продольными фононами подсчет $1/T_1$ произведен как в приближении плоских волн, пренебрегая модуляцией электронной волновой функции периодич. полем решетки, так и в приближении, когда в качестве волновой функции электрона вблизи ядра берется атомная волновая функция; оба приближения дают близкие численные значения в случае Li и сильно отличающиеся в случае Na. Экспериментально наблюдаемая независимость T_1 в Li от т-ры свидетельствует о примесном механизме релаксации, согласие с экспериментом получается при 1% примеси Na в Li. Получено также выражение T_1 в случае спин-спинового взаимодействия электронов и взаимодействия спин — ток. Полученная зависимость T_1 от постоянных задачи оказывается правильной, однако упрощенный метод расчета увеличивает $\sim$ в 10 раз эффективность рассматриваемого механизма релаксации. Т. Б.

60789. Время релаксации протонов в смесях H_2O-D_2O. А н д е р с о н, А р н о л ь д (Proton relaxation times in H_2O—D_2O mixtures. A n d e r s o n W. A., A r n o l d J. T.). Phys. Rev., 1956, **101**, № 2, 511—512 (англ.)

Измерено время релаксации T_1 протонного магнитного резонанса в смесях H_2O — D_2O различной конц-ии. Обнаружена сильная зависимость T_1 от объемной конц-ии H_2O (α): при росте α от 0 до 1 $1/T_1$ увеличивается от $\sim 0{,}025$ до 0,3 сек$^{-1}$., что, учитывая меньший магнитный дипольный момент у D, чем у H, подтверждает ранее высказанное предположение (Bloembergen и др., Phys. Rev., 1948, **73**, 679), что релаксация в воде обусловлена диполь-дипольным взаимодействием протонов. При дипольном механизме релаксации $1/\eta$ (η — отношение вязкости смеси к вязкости H_2O) должно быть линейной функцией от α, что наблюдалось экспериментально. Т. Б.

60790. Ядерный квадрупольный резонанс. Д е м е л т (Nuclear quadrupole resonance. D e h m e l t H. G.), Amer. J. Phys., 1954, **22**, № 3, 110—120 (англ.)

На примере линейной молекулы Cl_2 классич. методом находится энергия взаимодействия квадрупольного момента (КМ) несимметричного ядра Cl с аксиальным неоднородным электрич. полем электронов: $W = (^1/_8)\,eQq_{zz} \cdot (3\cos^2\Theta - 1)$. Здесь eQ — КМ ядра, q_{zz} — градиент потенциала поля электронов, Θ — угол между направлением оси симметрии поля электронов и КМ ядра. Этой энергии можно сопоставить квантовомеханич. оператор $H = (^1/_8)eQ^* q_{zz}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2)/\mathbf{I}^2$ ($\mathbf{I}$ — спин ядра, $eQ^* = eQ\,(I+1)/(2I-1)$), имеющий дискретный ряд уровней энергии: $E_m = (^1/_8)eQ^* q_{zz}\,[3m^2 - I \cdot (I+1)]/I(I+1)$; m — проекция I на ось z. E_m — уровни энергии КМ ядра в электрич. поле электронов. Все уровни двукратно вырождены ($E_m = E_{-m}$). Рассмат-

ривается зеемановское расщепление оставшегося вырождения уровней. Определена вероятность дипольных переходов между уровнями m и m' ($m - m' = \pm 1$) и величина поглощения энергии радиочастотного поля при квадрупольном резонансе Рассматривается вопрос о передаче поглощенной энергии колебаниям кристаллич. решетки (решеточная релаксация). Ширина линии определяется 1) диполь-дипольными взаимодействиями (они вызывают различное зеемановское расщепление у различных ядер), 2) дефектами решетки кристалла, 3) вращательными колебаниями молекул. Процессы 2 и 3 изменяют градиент электрич. поля у ядер. Вращательные колебания зависят от т-ры; поэтому при повышении т-ры q_{zz} уменьшается; соответственно уменьшается частота квадрупольного резонанса. К. В.

60791. Чисто квадрупольные спектры паров CH_3J и CF_3J. Стерзер, Бирс (Pure quadrupole spectra of CH_3I and CF_3I vapors. Sterzer Fred, Beers Yardley), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1174—1180 (англ.)

Чисто квадрупольные спектры молекул типа симметричных волчков, содержащих ядра с большим квадрупольным взаимодействием по оси молекулы, обусловлены переходами $\Delta J = 0$; $\Delta K = 0$; $\Delta F = +1$. Расчет спектра при использовании энергии квадрупольного взаимодействия, вычисленной в первом порядке теории возмущений, показывает наличие большого числа линий с различным J, K и $M = J, J-1 \ldots J (F = J + M)$. В группе линий с $K = J$ частоты быстро меняются с J при низких J, стремясь с ростом J к пределу $f_{(пред)} = 3\,eQq[(2|M|-1)/|4J(2J-1)]$ (q — вторая производная электрич. поля у ядра, взятая по оси молекулы). К тому же значению $f_{(пред)}$ стремятся частоты линий с $J \neq K$ при одновременном росте J и K. При росте J и $K = \text{const}$ частоты линий стремятся к $^1/_2 f_{(пред)}$ Выражение $f_{(пред)}$ аналогично выражению частоты квадрупольного перехода в кристалле при замене M на проекцию J на ось кристалла, а q на вторую производную по оси кристалла. Учет второго приближения теории возмущений (Bardeen J H., Townes C. H., Phys. Rev., 1948, **73**, 727, 1204) дает поправку $\sim 0{,}1-2\%$, знак которой не зависит от знака eqQ, что позволяет при тщательном измерении частоты двух или более линий определить знак eqQ. Произведен расчет интенсивности линий, который показал, что наиболее сильные линии соответствуют $K = J$ и что при данном J интенсивность линии пропорциональна K^2. Интенсивности линий определяются для газообразного в-ва, в отличие от случая твердого тела, изменением эффективного дипольного момента молекулы. Расчет дал для наиболее интенсивных линий $J = K = 3$, $F = {}^{11}/_2 \to {}^9/_2$ CH_3J и CF_3J соответственно $7{,}9-10^{-10}$ и $1{,}7 \cdot 10^{-11}$ *см*$^{-1}$. Для повышения чувствительности измерения квадрупольных спектров CH_3J и CF_3J производились с помощью спектрометра со штарковской модуляцией при меняющемся давлении газа: от давления, при котором штарковские компоненты не разрешаются, до низкого давления. В диапазоне 292—517 *Мгц* обнаружено 6 линий CH_3J с $J = K = 1,2 \ldots 6$ и при частоте $500{,}4 + 0{,}4$ *Мгц* одна линия CF_3J $J = K = 3$; $F = {}^{11}/_2 \to {}^9/_2$. Найдено $(eQq)_{CH_3J} = -1933{,}99 \pm 0{,}25$ *Мгц* и $(eQq)_{CF_3J} = -2142{,}5 \pm 1{,}8$ *Мгц* в хорошем соответствии со значениями, определенными из сверхтонкой структуры вращательных спектров. Т. Б.

60792. Физические свойства галогенфторидов. III. Магнитная восприимчивость трехфтористого хлора, трехфтористого брома, пятифтористого брома и пятифтористого иода. Роджерс, Паниш, Спирс (Physical properties of the halogen fluorides. III. The magnetic susceptibilities of chlorine trifluoride, bromine trifluoride, bromine pentafluoride and iodine pentafluoride. Rogers Max T., Panish Morton B., Speirs John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5292—5293 (англ.)

Измерены молярные магнитные восприимчивости ($-\lambda_M \cdot 10^6$) ClF_3 26,5; BrF_3 33,9; BrF_5 45,1; JF_5 58,1. Полученные значения меньше рассчитанных из теоретич. восприимчивостей ионов, так что связи частично ковалентные. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51456; сообщение II см. РЖХим, 1955, 42424; сообщение IV см. РЖХим, 1956, 49904. М. Л.

60793. Магнетохимические исследования. Часть 9. Диамагнитные восприимчивости кислот и сложных эфиров, содержащих бензольные ядра. Часть 10. Диамагнитные восприимчивости алифатических кетонов и альдегидов. Ангус, Ллуэлин, Стотт. Часть 11. Диамагнитные восприимчивости арилальдегидов и кетонов и некоторых дикарбонильных соединений. Ангус, Ллуэлин (Magnetochemical investigations. Part 9. The diamagnetic susceptibilities of acids and esters containing a benzene nucleus. Part 10. The diamagnetic susceptibilities of aliphatic ketones and aldehydes. Angus W. Rogie, Llewelyn G. I. W., Stott G. Part 11. The Diamagnetic susceptibilities of aryl aldehydes and ketones and of some dicarbonyl compounds. Angus W. Rogie, Llewelyn G. I. W.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 12, 1311—1319; 1955, **51**, № 2, 241—245; 245—248 (англ.)

9. Измерялись диамагнитные восприимчивости ($-\chi_м\ 10^6$) муравьиной 20, 11, пропионовой 43,39, бензойной 70,29, фенилуксусной 82,10 и дифенилуксусной 124,50 к-т, метилформиата 30,89, этилформиата 42,47, метилацетата 42,23, *н*-гексилацетата 100, 90, бензилформиата 81,43, бензилацетата 93,02, метилфенилацетата 92,88, этилфенилацетата 104,70, бензил-*н*-бутирата 116,30, амилбензоата 128,50, фенилацетата 82,04, фенилпропионата 93,79, фенил-*н*-бутирата 105,46, фенилбензоата 117,30, бензилбензоата 132,20 и бензилфенилацетата 143,70 Вычислены диамагнитные инкременты метиленовой (χ_{CH_2} $-11{,}69 \cdot 10^{-6}$, кроме метиловых эфиров, для которых $\chi_{CH_2} \cong 10{,}7 \cdot 10^{-6}$) и фениленовой (нормальный $\chi_{C_6H_4}$ $-50{,}64 \cdot 10^{-6}$ и $50{,}33 \cdot 10^{-6}$, когда фенильная группа замещает водород карбоксильной) групп. Из сравнения полученных данных по восприимчивости различных изомеров выведен следующий ряд изменения диамагнитной восприимчивости: к-ты $>$ фениловые эфиры $>$ алкилбензоаты $>$ бензиловые эфиры $=$ алкилфенилацетаты

10. Измерены диамагнитные восприимчивости ($-\chi_м \cdot 10^6$) ацетона 33,96, этилметилкетона 45,60, метил-*н*-пропилкетона 57,41, диэтилкетона 57,32, этил-*н*-пропилкетона 69,03, *н*-амилметилкетона 80, 50, *н*-бутилэтилкетона 80,73, ди-*н*-пропилкетона 80,45, *н*-гексилметилкетона 92,07, метилизопропилкетона 58,45, изобутилметилкетона 70,05, диизопропилкетона 81,14, диизобутилкетона 104,30, *трет*-бутилметилкетона 69,86, ди-*трет*-бутилкетона 104,06, ацетальдегида 22,70, пропионового альдегида 34,32, *н*-масляного альдегида 46,08, изомасляного альдегида 46,38, *н*-гексальдегида 69,40, диэтилацетатальдегида 70,71, гептальдегида 81,02. Из полученных данных вычислен диамагнитный инкремент метиленовой группы χ_{CH_2}, равный $-11{,}67 \cdot 10^{-6}$ для кетонов и $-11{,}68 \cdot 10^{-6}$ для альдегидов. Для метилкетонов χ_{CH_2} несколько ниже, чем для этилкетонов, что объяснено различным влиянием на восприимчивость метильных и этильных групп, присоединенных к группе $>C = O$. Установлено, что диамагнетизм альдегидов несколько больше, чем изомерных им кетонов. Изосоединения более диамагнитны, чем *н*-соединения, приблизительно, на $1 \cdot 10^{-6}$. Препятствия внутреннему вращению вызывают понижение χ.

II. Измерены диамагнитные восприимчивости ($-\chi_M \cdot 10^6$) бензальдегида (60,11), фенилацетальдегида (72,01), ацетофенола (72,05), пропиофенона (83,73), бензилметилкетона (83,44), бензофенона (109,60), дибензилкетона (131,70), метилацетоацетата (59,60), этилацетоацетата (71,67), ацетилацетона (54,88), ацетонилацетона (62,51). Инкремент χ_{CH_2} непостоянен; он нормален ($-11,68 \cdot 10^{-6}$) при переходе от ацетофенона к пропиофенону, но изменяется в других случаях. Отмеченное в сообщении 10 превышение диамагнетизма альдегидов над изомерными кетонами для арильных соединений отсутствует. Инкремент $\chi_{C_6H_5}$ найден равным $-49,41 \cdot 10^{-6}$, т. е меньшим, чем у эфиров $-50,79 \cdot 10^{-6}$ Диамагнетизм этилацетоацетата уменьшается при стоянии, что объясняется частичным переходом енольной формы в кетоформу. Л. Б.

60794. Батохромные сдвиги при солеобразовании. V. Магнетохимическое поведение «глубокоокрашенных» солей. О глубокоокрашенных октацианоwольфраматах с органическим катионом. К р ё н к е (Bathochromie durch Salzbildung. V. Das magnetochemische Verhalten «tieffarbiger» Salze. Über tieffarbige Oktacyanowolframate mit organischem Kation. K r ö h n k e F r i t z), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 863—865 (нем.)

Измерены магнитные восприимчивости при 294 и 90° К глубокоокрашенных иодидов и гексацианоферратов *n*-хлорбензилизохинолиния, *n*-хлорбензилхинолиния, *n*-хлорбензилпиридиния и *n*-нитробензилхинолиния, $\chi_{(мол.)}$ составляет от -150 до $-200 \cdot 10^{-6}$. Разность между вычисленными и опытными значениями $\chi_{(мол.)} \cdot 10^6$ у 5 солей составляет 5—14, а у трех 25 — 36 из-за частичного окисления, так что соли не обладают парамагнетизмом. Синтезированные октацианоwольфраматы фенацилхинолиния, 2,6-дихлорбензилизохинолиния и 2,6-дихлорбензилпиридиния очень близки по поведению и свойствам к соответствующим октацианомолибдатам. Образование солей этого типа сопровождается батохромным сдвигом, по мнению автора, вследствие того, что пара электронов, связывающая анион и катион, не входит симметрично в октет аниона, но остается скомпенсированной. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 60752. В. Б.

60795. Измерение главных магнитных восприимчивостей кристаллов бензола между —180 и —2° С. О а р о, Л у м б р о з о, П а к о (Mesure des susceptibilités magnétiques principales des cristaux de benzène, entre — 180 et — 2°C. H o a r a u J e a n, L u m b r o s o N i c o l e, M-me, P a c a u l t A d o l p h e), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1702—1704 (франц.)

В пределах т-р 80—270° К измерены главные магнитные восприимчивости кристалла бензола (χ_a, χ_b, χ_c), соответствующие главным осям намагничивания, совпадающим с кристаллографич. осями *a*, *b*, *c*. Каждая из этих величин не меняется в указанных пределах т-р, тогда как изменения анизотропии достаточно заметны. На диаграмме дана зависимость анизотропии от т-ры. Средняя молярная восприимчивость молекулы бензола (χ_M) при 293° К равна $-54,8 \cdot 10^{-6}$. Найдены главные восприимчивости молекулы бензола при 270° К: $K_1 = K_2 = -34,9 \cdot 10^{-5}$ и $K_3 = -94,6 \cdot 10^{-6}$. М. Л.

60796. Магнетохимия нефти. I. Связь между магнитными свойствами углеводородов и их физическими константами. II. Зависимость магнитной восприимчивости от числа колец и разветвлений в углеводородах. Х о н д а (石油の磁氣化學・ I.炭化水素の磁氣係數と2,3の物理定數との關係・II.炭化水素の環および分枝と磁氣係數・ 本田英昌), 燃料協會誌, Ненрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, **32**, № 316, 447—460; 1954, **33**, № 323, 134—143 (япон.; рез. англ.)

I. Приводятся эмпирич. ур-ния, выражающие соотношения между магнитной восприимчивостью и некоторыми физ. константами углеводородов. На основе объемной магнитной восприимчивости и плотности предложен магнитный коэфф., который характеризует ряды углеводородов. Автор считает возможным на основании магнитного коэфф. углеводорода известного ряда предсказать молярный объем, коэфф. преломления, молярную рефракцию, т-ру кипения и т. д. А. Ч.

II. Число колец N_r можно определить из соотношения $[(1/D) - A]\,M = B\,(C - N_r)$, где A — уд. объем группы CH_2 (1,15), B равно 16 для нафтенов и 30 для ароматич. углеводородов, C соответственно 2 и 1, χ связано с N_r соотношением $(\chi - A)\,M = B\,(1 - N_r) + CN_r - B$, где $A = \chi_{CH_2}/M_{CH_2} = 0,81$, $B = \chi_{H_2} - M_{H_2}A = 3,13$, $C = 0,13$, $-2,87$ и $-7,87$ для конденсированных циклогексанов, конденсированных бензолов и полифенилов, соответственно N_r ароматич. соединений можно также определить измерением анизотропии χ_π (по разности χ, перпендикулярной и параллельной плоскости молекулы) по отношению к $\chi_{\pi B}$ бензола. $\chi_{\pi B}$ принят равным 50,49. Отношения $\chi_\pi/\chi_{\pi B}$ для нафталина (1,99), антрацена (3,29), фенантрена (2,90), пирена (4,20), нафтацена (3,91), хризена (4,00), дифенила (1,95) и дифенилдифенила (3,80) указывают на правильный порядок величины N_r. Если число разветвлений N_b, то $(\chi - 0,81)\,M = 3,13\,(1 - N'_K) + \lambda$, где $N'_K = N_r + N_F$, N_F — число двойных связей, λ = (структурные поправки для колец) $+ \lambda_b N_b$. Для *н*-парафинов $\lambda = 2\lambda_p$ и для изопарафинов $\lambda = 2\lambda_p + \lambda_b N_b$. λ_p — Поправка для первичных атомов C ($0,50 \cdot 10^{-6}$), а λ_b — для разветвлений ($1,10 \cdot 10^{-6}$). Вычислены значения N_r и N_b для многих углеводородов от C_5 до C_{24}.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9662.

60797. Измерение магнитной восприимчивости нитрида марганца Mn_5N_2 микровибрационным методом. Ю с е ф, Г и р г и с, М и х а и л (Measurement of the magnetic susceptibility of manganese nitride Mn_5N_2 by a microvibration method. Y o u s e f Y. L., G i r g i s R. K., M i k h a i l H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 959—963 (англ.)

Подробно описан микровибрационный метод определения магнитной восприимчивости (χ). Измерена χ тщательно очищенного Mn_5N_2 в интервале т-ры от -180 до $+530°$. Соблюдается закон Кюри-Вейса $\chi = C/(T - \theta)$ с $C = 0,0316$ и $\theta = -1070$ *эл·магн·ед·град/г*; $\mu_{(эфф)} = 3,94$ для Mn, что совпадает с теоретич. величиной 3,87 для трех неспаренных электронов. Авторы полагают, что Mn_5N_2 является координационным соединением с 4 двухэлектронными связями. М. Л.

60798. Момент и тип связи. С м и т (Bond moment and type. S m y t h C h a r l e s P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 11, 1121—1124 (англ.)

На основании литературных данных анализируются соотношения между дипольным моментом и типом связи. Хотя моменты связей зависят от окружения связи в молекуле, гибридизации и т. д., моменты ковалентных ординарных связей имеют тенденцию к увеличению с ростом разницы электроотрицательностей атомов, образующих связь. Моменты двойных и тройных связей обычно обусловлены, по мнению автора, структурами типа $A^+ - B^-$ или $A^+ = B^-$, повидимому, мало зависящими от электроотрицательностей атомов, и часто антибатны разнице электроотрицательностей. Моменты для типичных ковалентных ординатных связей (0—2,0 *D*) составляют 0—0,2 от момента чистоионной связи, для

семиполярных связей типа NO (3—4,5 *D*) 0,35—0,65 от величины для ионной связи. В металлорганич. соединениях момент связи M—X (2—4 *D*) указывает на полярность, промежуточную между ковалентной и типично ионной. Моменты, найденные для молекул солей (6—20 *D*), вследствие индукционной деформации электронных оболочек, менее вычисленных для ионных связей и составляют 0,65—0,8 от моментов последних. А. З.

60799. Дипольный момент диметокси- и диэтоксианилина. Анантакришнан, Сетху — Рао (The dipole moment of dimethoxy and diethoxy aniline. Anantakrishnan S. V., Sethu Rao D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 2, 99—105 (англ.)

Измерены при 32° дипольные моменты (μ в *D*) 2-амино-1,4-диметоксибензола (**I**) в бензоле 0,85, в CCl_4 1,37 и 2-амино-1,4-диэтоксибензола (**II**) в бензоле 0,74, в CCl_4 1,21. Предполагается, что большие мезомерные моменты алкоксигрупп ограничивают возможность свободного вращения. *o*-Положение группы NH_2 благоприятствует *транс*-конфигурации и внутримолекулярной водородной связи между группой NH_2 и кислородом алкоксигруппы. Водородная связь во **II** прочнее, чем в **I**. Повидимому, **I** и **II** образуют соединения с CCl_4. А. З.

60800. Дипольные моменты некоторых 4- и 4,4'-замещенных дифенилсульфидов. Санези, Леандри (Momenti elettrici di taluni difenil-solfuri 4-e 4-4'-sostituiti. Sanesi M., Leandri G.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 2, 56 (итал.)

В продолжение предыдущих работ (Rolla и др., Ann. chimica, 1952, 42, 664; РЖХим, 1956, 57289) измерены дипольные моменты производных дифенилсульфида (в *D*, ±0,01): 4 - NO_2 4,26; 4 - NH_2 2,97; 4-$(CH_3)_2N$ 3,35; 4-$(CH_3)_2N$-4'-NO_2 6,21; 4-OH 2,21; 4-OH, 4'-NO_2 4,96; 4 - OCH_3 2,17; 4-OCH_3, 4'-NO_2 4,98; 4,4'-NO_2 3,33 ± 0,02. Введение группы NO_2 в положение 4 увеличивает μ на 2,8 *D*, а метилирование группы NH_2—на 0,4 *D*. С. С.

60801. Дипольные моменты и строение полиоксиметилендиметиловых эфиров. Утида, Курита, Кубо (The dipole moments and the structures of polyoxymethylene dimethyl ethers. Uchida Tadashi, Kurita Yukio, Kubo Masaji), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 365—372 (англ.; рез. нем., франц.)

Измерены в гексане при 25° дипольные моменты (μ в *D*) $CH_3OCH_2OCH_3$ (**I**) 0,67 и $CH_3(OCH_2)_2OCH_3$ (**II**) 1,41. Из зависимости μ этих соединений от числа кислородных атомов, а также из температурной зависимости μ **I** авторы заключают, что **I** и **II** являются смесями вращательных изомеров с преобладанием спиралевидных структур. При внутреннем вращении относительно ординарной связи устойчивой является конфигурация повернутого изомера; минимум энергии для *транс*-формы лежит на 1,74 *ккал/моль* выше, чем для повернутой формы. Наличие *транс*-конфигурации обусловливает отклонения от спиралевидных структур вращательных изомеров. А. З.

60802. Дипольные моменты, спектры и строение некоторых новых 2-фенил-, 2-бензил-, 2-(*n*-галобензилиден)- и 2,6-*бис*-(*n*-галобензилиден)-циклогексанонов. Гуйтрич, Камлер (The dipole moments, spectra and structure of some new 2-phenyl-, 2-benzyl-, 2-(*p*-halobenzylidene)-and 2,6-bis-(*p*-halobenzylidene-cyclohexanones. Huitric Alain C., Kumler W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 614—622 (англ.)

Измерены дипольные моменты в бензоле при 30° μ в *D* производных циклогексанона 2-(*n*-хлорфенил)-(**I**) 4,25, 2-(*n*-бромфенил)-(**II**) 4,11, 2-(*n*-изопропилфенил)-(**III**) 2,93, 2-(*n*-оксифенил)- (**IV**) 3,28, 2-(*n*-метилфенил)-(**V**) 2,91, 2-(*м*-метилфенил)-(**VI**) 2,99, 2-(*o*-метилфенил)-(**VII**) 3,31, 2-(*n*-хлорбензил)-(**VIII**) 3,31, 2,6-*бис*-(*n*-хлорбензил)-(**IX**) 3,03, 2-(*n*-хлорбензилиден)-(**X**) 2,75, 2-(*n*-бромбензилиден)-(**XI**) 2,89, 2-(*n*-иодбензилиден)-(**XII**) 2,76, 2,6-*бис*-(*n*-хлорбензилиден)- (**XIII**) 2,23, 2,6-*бис*-(*n*-бромбензилиден)-(**XIV**) 2,29, 2,6-*бис*-(*n*-иодбензилиден)- (**XV**) 2,31. Сравнение эксперим. значений μ с вычисленными показывает, что галобензильные группы находятся в *транс*-положении к карбонильной группе с экваториальным положением групп. Измерены в 95%-ном сп. УФ-спектры указанных соединений, а также 6-(*n*-хлорфенил)-3-циклогексен-1-она (**XVI**), 2-(*n*-бромфенил)-3-циклогексен-1-она (**XVII**), 6-(*n*-изопропилфенил)-2-циклогексен-1-она (**XVIII**). Полученные данные согласуются с структурами с сопряженными группами: фенильной, C=C и карбонильной. Получены (первая цифра —т. пл., вторая—выход в %): *n*-бром-β-нитростирол, 150,5—151°, 50; *n*-хлор-β-нитростирол, 113—114°, 52; *n*, β-динитростирол, 206—207°, 58; *n*-иодо-β-нитростирол, 186,5—187,5°, 60; *n*-изопропил-β-нитростирол, 37—38°, 41; *n*-диэтиламино-β-нитростирол, 96—97°, 27; *n*-ацетокси-β-нитростирол, 160—161°, 64; 4-нитро-5-(R-фенил)-циклогексены, где R *n*-хлор, 88,5—89,5°, 89; *n*-бром-, 110,6—111,5, 96; *n*-иод-, 145—146°, 71; *n*-нитро-, 138—139°, 91; *n*-ацетокси-, 113,5—114,5°, 87; *n* - изопропил-, 75,0—75,5°, 90; диметиламино-, 133—134°; 6-(*n*-R-фенил)-3-циклогексен-1-оны, где R хлор-, 64—64,5°, 38,5; бром-, 63,5—64,5°, 33; иод-, 62—63°, 73; нитро-, 112,5—113,5°, 53; окси-, 126—127°, 55; изопропил-, 66,5—67,5; 2-арилциклогексаноны: **I**, т пл. 77,5—78,5°; **II**, т пл. 84—85°; **III**, т пл. 70,0—70,5°; **IV**, т. пл 168,5—170°; 2-(*n*-аминофенил)-циклогексанонхлоргидрат; 2-(*n*-иодфенил)-циклогексанон, т. пл. 96—97°, 53; **V**, т. пл. 50,5—51,5°; **VI**, т. пл. 37—38; **VII**, т. пл. 55,5—56,5°, **XIII**, т. пл. 147—148°, 91,6; **IX**, т. пл 146—147°; **XIV**, т. пл. 166—167°; **XV**, т. пл. 190,5—191,5°, 84, 2,6-*бис*-(*n*-бромбензил)-циклогексанон, т. пл 154—155°; 2,6-*бис*-(*n*-диметиламинобензилиден)-циклогексанон, т. пл. 246—248°, 64, 2,6-*бис*-(*n*-диметил-аминобензил)-циклогексанон, т. пл. 136—137°; 2-(*n*-ацетоксифенил)-нитроциклогексан, т. пл. 92—93°. А. З.

60803. 2-фенилселенсемикарбазид и родственные соединения. Дипольный момент и спектроскопические измерения аналогичных уреидов, тиоуреидов и селенуреидов. Маутнер, Камлер (2-phenylselenosemicarbazide and related compounds. Dipole moment and spectroscopic measurements on analogous ureides, thioureides, and selenoureides. Mautner Henry G., Kumler W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 97—101 (англ.)

С целью установления строения некоторых противотуберкулезных в-в измерены дипольные моменты (μ в *D*) в диоксане при 30°: фенилмочевины 4,52, фенилтиомочевины 5,12, фенилселенмочевины 5,49, 2-фенилсемикарбазида 4,11, 2-фенилтиосемикарбазида 5,15, в бензоле 4,67, 2-фенилселенсемикарбазида 5,58, семикарбазида 3,77, тиосемикарбазида 5,36 и измерены их УФ- и ИК-спектры. Из полученных данных следует, что в исследованных соединениях участие формы—N^+H = C—— (M^-)—NH_2 (M=O, S, Se) увеличивается от O к Se. Авторы считают, что в этом же направлении должна увеличиваться способность к образованию внутримолекулярных комплексов с Cu. Синтезированы ряд соединений ф-лы R — C_6H_4 — CH = N — $N(C_6H_5)$ — C(M)— — NH_2, (M=O,S,Se): семикарбазоны с R NO_2, т. пл. 221,0—222,0; Cl, т. пл. 186,0—187,0; тиосемикарбазоны с R NO_2, т. пл. 223,0—224,0, Cl, т. пл. 200,0—200,5; Br, т. пл. 196,5—197,5; J, т. пл 191,0—191,5; селенсемикарбазоны с R=H, т. пл. 178,0—179,0; NO_2, т пл. 213,0—214,0; Cl, т. пл. 196,0—198,0; Br, т. пл. 190,5—191,5; J, т. пл. 184,5—185,0; $(CH_3)_2N$, т. пл. 158,5—159,5;

CONH, т. пл. 194,5—195,0; OCH_3, т пл. 178,0—179,0; OH-, т. пл. 175,0—176,0. Получение 1-циан-1-фенилгидразина (I): 163 *г* BrCN в 1 *л* C_2H_5OH добавлено к 5 *л* H_2O Добавляют 151 *мл* $C_6H_5NH — NH_2$, перемешивают 1,5 часа при комнатной т-ре. Экстрагируют эфиром, кристаллизуют из C_2H_5OH, т. пл. 88,0—89,0°, выход 33,3%. Получение 2-фенилсемикарбазида (II): к I добавляют кипящий водн. 10%-ный KOH; экстрагируют $CHCl_3$, т. пл. II 119,5—120,5° (перекристаллизовывают из хлф.), выход 82%. Получение 2-фенилтиосемикарбазида (III): в р-р 4,0 *г* I и 2,5 *мл* конц NH_4OH в 28 *мл* C_2H_5OH, нагретый до 50°, пропускался 2,5 часа H_2S, выход III 79,6%. Получение 2-фенилселенсемикарбазида: в р-р 3,0 *г* I в смеси 24 *мл* C_2H_5OH с 2,1 *мл* конц. NH_4OH при 60° пропускался 3,5 часа H_2Se. Выход III до 93%, т. пл 166,0—166,5°. А. З.

60804. Стехиометрические исследования. VII. Изучение диэлектрической проницаемости чистых органических соединений. Филипп, Пьетт (Recherches de stoechiométrie. VII Contribution à l'étude de la constante diélectrique des composés organiques purs. Philippe R., Piette A. M.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 9—10, 600—627 (франц.)

Измерены диэлектрич. проницаемости (ε) чистых органич. в-в в интервале т-р от 30 до —170°: тетраметилметана (I), тетраэтилметана, изопентана, циклопентана (II), циклогексана (III), циклопентена (IV), циклогексена (V), бензола, *n*-ксилена, $CHCl_3$, CCl_4 (VI), метилхлороформа (VII), *трет*-хлористого бутила (VIII), *н*-2,2-дихлорпропана (IX), фторбензола, хлорбензола, иодбензола, α-бромнафталина, триметилкарбинола, диметилэтилкарбинола (X), диэтилметилкарбинола (XI), триэтилкарбинола (XII), 1-додеканола, 1-метил-1-циклопентанола, циклогексанола (XIII), уксусной к-ты, анизола, метилаля (XIV), этилаля (XV), циклопентанона, циклогексанона (XVI), этилацетата, диэтилкарбоната (XVII), метилэтилкарбоната (XVIII), ацетонитрила, валеронитрила, циклопентанонитрила, нитрометана, тетранитрометана, нитробензола, *о*-нитротолуола, сероуглерода, тиофена. В большинстве случаев для в-в в твердом состоянии с повышением т-ры ε растет, в жидком — падает. Для XI, XII, XIV, XV, XVII и XVIII в жидком состоянии ε с повышением т-ры или растет, или остается постоянной. Эта аномалия для спиртов объясняется частичной ассоциацией, а для молекул типа XIV внутримолекулярной перегруппировкой. При точке плавления ε проходит через максимум, если нет полиморфизма. Для неполярных в-в максимум достигается в твердом состоянии, для полярных — в жидком. У в-в, обладающих полиморфизмом, зависимость ε от т-ры различна. В случае устойчивой формы при низкой т-ре существует различие между полярными и неполярными соединениями: для VI ε в твердом состоянии больше, чем в жидком, для VII и XVI максимум ε в жидком состоянии. Мезоморфное состояние характеризуется положительными $d\varepsilon/dt$ для I, II, III, VI, VIII, IX, X и отрицательными для IV, V, VII, XIII, XVI. В одних случаях $d\varepsilon/dt$ для мезоморфного тела носит такой же характер, как для типичного твердого тела, в других случаях эта зависимость такая же, как у жидкостей. М. Л.

60805. Дипольные моменты атомов в молекулах и диэлектрическая релаксация. Фишер (Atomare Dipolmomente in Molekeln und dielektrische Relaxation. Fischer Erich), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 153 (нем.)

Измерены при 23° в разб р-рах в бензоле и в CCl_4 времена релаксации [τ(эфф.)$\cdot 10^{11}$] и полученные соответствующие значения для дифенилового эфира (I) 0,28; 0,40; дифенилсульфида 0,72; 0,91; дифениламина 0,82; 0,88; хлорбензола 1,06; 1,28; хлорнафталина 1,57;— и бензофенона 2,04;—. Найденные значения меньше ожидаемых (1,5—2,0 · 10^{-11} сек.). Предполагается, что большая часть дипольного момента сосредоточена в атомном диполе (напр., у I в атоме O), на который влияет взаимодействие с π-электронами фенильных колец. Это взаимодействие может меняться при выворачивании колец кровлеобразной структуры. А. З.

60806. Об определении дипольного момента и времени релаксации при 3 *см*. Радхакришна-Мурти, Нарасимха-Рао (On the determination of dipole moment and relaxation time at 3 Cm. Radhakrishna Murty Ch., Narasimha Rao D. V. G. L.), Current Sci., 1956, **25**, № 2, 49 (англ.)

По ранее описанному методу (Potapenko G., Wheeler D., Jr, Rev. Mod Phys., 1948, 20, 143) из концентрационной зависимости комплексной поляризации определены в 3-*см* области дипольные моменты и времена релаксации нитробензола, ацетона, бензофенона и ацетофенона. Получено удовлетворительное согласие с литературными данными. А. З.

60807. Исследование диэлектрической релаксации в связи с механизмом ориентации у производных циклогексана и у дифенилового эфира. Диринrер (Dielektrische Relaxationsuntersuchungen zur Frage spezieller Orientierungsmechanismen bei Cyclohexanderivaten und Diphenyläther. Dieringer F.), Z. Phys., 1956, **145**, № 2, 184—205 (нем.)

Исследована диэлектрич. релаксация τ хлор-(I), бром-(II) и нитроциклогексана (III), циклогексанона (IV) и этих в-в в р-рах CCl_4, а также дифенилового эфира (V) в бензоле, CCl_4 и диоксане. В случае сильноразб. р-ров τ определялась путем измерения диэлектрич. потерь в области метровых волн, для конц. р-ров и для чистых дипольных жидкостей — путем измерения зависимости ε′ и ε″ от частоты в области дециметровых волн. Концентрационная зависимость τ/η, начиная с разб. р-ров до чистых дипольных жидкостей, отклоняется от нормальной, что указывает на особый механизм ориентации в этих случаях. Уменьшение τ по сравнению с значениями, ожидаемыми для жесткой молекулы, и ход кривой τ/η в зависимости от конц-ии I—IV объясняется инверсионными переходами креслообразной формы. Очень малые значения τ у V объясняются образованием «атомного диполя», находящегося в обменном взаимодействии с π-электронами колец. А. З.

60808. Диэлектрические свойства гемоглобина. I. Исследование при 1 *Мгц* Такасима (Dielectric properties of hemoglobin. I. Studies at 1 megacycle. Takashima Shiro), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 541—546 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости и вычислены диэлектрич. инкременты (ДИ) (величины $\sim\mu^2$) гемоглобина (I), оксигемоглобина (II), карбоксигемоглобина и метгемоглобина. Измерения велись в водн. р-рах различных конц-ий при частоте 1 *Мгц*. Найдено, что при т-рах <30° на кривой зависимости ДИ от парц. давления O_2 имеются два максимума. Это указывает на то, что оксигенация осуществляется в 4 стадии с чередующимися повышением и понижением μ I. При 37° первый максимум на кривой исчезает Принимая, что кривая отражает последовательное образование промежуточных соединений в процессе оксигенации с присоединением к I O_2, O_4, O_6 и O_8, автор на основе данных, полученных при 15°, построил кривую степени насыщения I кислородом в зависимости от парц. давления O_2, согласующуюся с данными спектрофотометрич. измерений. При уменьшении диэлектрич. проницаемости р-рителя (добавление до 20% C_2H_5OH) оба максимума на кривой для системы I—II снижаются и смещаются в сторону бо́льших давлений O_2. А. З.

60809. Проект эталона низкой диэлектрической постоянной. Гурвиц (Suggested standard for low dielectric constant. Hurwic J.), Bull. Acad. polon. sci., Cl. III, 1954, **2**, №10, 489—490 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 16506.

60810. О рефракциях α-β-замещенных нафталинов. Бацанов С. С., Пахомов В. И., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 65—67

Сопоставлением рефракций изомерных монозамещ, нафталинов показано, что α-изомеры (I) обладают меньшей рефракцией, чем β-изомеры (II). Авторы объясняют это тем, что у I прекрывание ван-дер-ваальсовских сфер валентно несвязанных соседних атомов, а следовательно уменьшение эффективного объема молекулы больше, чем у II. Разница рефракций I и II и ван-дер-ваальсовские радиусы растут в ряду H, O, N, C, Cl и J
А. З.

60811. Физические свойства галогенфторидов. VI. Коэффициенты преломления и молярные рефракции некоторых галогенфторидов и производных фторуглеродов в парообразном состоянии. Роджерс, Малик, Спирс (Physical properties of the halogen fluorides. VI. The refractive indices and molar refractions of some halogen fluorides and fluorocarbon derivatives in the vapor state. Rogers Max T., Malik Jim G., Speirs John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 46—47 (англ.)

Измерены коэфф преломления и вычислены молярные рефракции: ClF 7,62, ClF_3 10,34, BrF_3 12,92, BrF_5 15,48, JF_5 19,17, $F_2C{=}CFCl$ 15,77, $CF_2{-}(CF_2)_2{-}CF_2{-}O$ (кольцо) 23,49, $(C_2F_5)_2O$ 16,67 и $(C_2F_5)_3N$ 34,96. Полученные данные удовлетворяют значениям атомной рефракции фтора для производных фторуглеродов (1,10) и для галогенфторидов (1,35). Повышенную поляризуемость F в полифторидах авторы интерпретируют как увеличение двоесвязности C—F в полифторидах по сравнению с монофторидами. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 57287.
А. З.

60812. Заторможенное вращение в симметрично-асимметричных молекулах. Беркхард (Hindered rotation in symmetric-asymetric molecules. Burkhard Donald G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 1—6 (англ.)

Построен гамильтониан для молекулы, состоящей из двух групп: симметричной и асимметричной, которые испытывают заторможенное внутреннее вращение относительно оси симметрии первой группы. Для нахождения гамильтониана кинетич. энергия молекулы выражена через компоненты угловой скорости вращения асимметричной группы ω, производную от угла взаимного вращения групп x и моменты и произведения инерции всей молекулы и симметричной группы. Использовав $P_i = dT / d\omega_i$ $(i = x, y, z)$ и $P_x = dT / d\dot{x}$, автор определил вид гамильтониана полного и внутреннего вращения молекулы, который может быть представлен как сумма гамильтониана H_0 для двух симметричных групп и добавочных членов, обусловленных асимметрией одной из групп. Матричные элементы полного гамильтониана определены с помощью собственных волновых функций $H_0\psi = {}^1/_2\pi \exp(iK\Phi)\exp(iM\psi_x)$, $\theta_{JKM}(\vartheta)\exp[-i(C_1/C)x] \times P^{K\tau n}(x)$, являющихся произведением волновых функций жесткого симметричного волчка, и решения ур-ния Матье для заданного потенциала внутреннего вращения (Koehler, Dennison, Phys. Rev., 1940, **57**, 1006). Использованы перестановочные соотношения для компонент P_i и найдены выражения матричных элементов гамильтониана через моменты и произведения инерции, квантовые числа J и K и функции от $P^{K\tau n}$. Отличны от нуля элементы: $H^{JK\tau n}_{JK\tau n'}$; $H^{JK\tau n}_{JK\tau n'}$; $H^{JK\tau n}_{JK+1\tau' n'}$; $H^{JK\tau n}_{JK+2\tau' n'}$. Т. Б.

60813. Эмпирические межатомные потенциалы в связи с внутренним вращением. II. Галоген- и метилзамещенные этаны. Миягава (分子内部廻轉と經驗的原子間ポテンシヤル. 第2報. エタンのハロゲンおよびメチル置換體について. 宮川一郎), 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1173—1177 (япон.)

Вычислены разницы энергий вращательных изомеров хлор-, бром- и метилзамещенных этанов. Разницы энергий объяснены взаимодействием заместителей и сделано заключение, что увеличение валентных углов имеет большое значение в определении разниц энергий вращательных изомеров. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 35062.
Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10830. Masaji Kubo.

60814. Исследование внутреннего вращения путем измерения дипольных моментов. II. 1,2-дигалогенэтан. III. Эмпирическое правило для индуктивного эффекта. IV. Дипольные моменты некоторых галогенированных углеводородов. Миягава (雙極子能率による分子内部廻轉の研究・第2報・1,2二・ハロゲンエタンについて・第3報・誘起効果についての通則・第4報・數種の炭化水素ハロゲン誘導體の雙極子能率・宮川一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1057—1061, 1061—1064; № 11, 1162—1165 (япон.)

II. Проведен теоретич. расчет соотношения между дипольным моментом 1,2-дигалогенэтана и потенциальной функцией внутреннего вращения. Сделаны следующие выводы: 1) из одной только температурной зависимости дипольного момента нельзя определить потенциальную функцию; 2) если предполагается существование лишь двух видов изомеров, *транс-* и повернутого, то можно определить разность их энергий ΔE. Значение ΔE не зависит от а) формы потенциальной кривой для внутримолекулярного вращения, а именно: от высоты потенциального барьера между *транс-* и повернутой формами, б) от принятого значения атомной поляризации, в) момента *транс*-формы, обусловленного тепловыми колебаниями около равновесного положения и г) кривизны потенциальной кривой у потенциальных минимумов *транс-* и повернутой форм. В случае, если один из вращающих изомеров в положении равновесия имеет конечное значение момента или если изомер с моментом, равным нулю, менее стабилен, чем другой изомер, определение ΔE становится неточным.

III. Выведенное правило для расчета результирующего момента молекулы из моментов связей дает хорошие результаты для ряда хлорпроизводных углеводородов. Момент связи C←Cl равен 1,86D, если момент связи C—H принят равным нулю. В связи $C_\alpha{-}C_\beta$ индуцируется момент 0,16D по направлению C→Cl, где α и β указывают положение атома C по отношению к атому Cl. В направлении $C_\alpha{\to}C_\beta$ в связи $C_\alpha{-}C_\beta$ индуцируется момент 0,27D. В связи $C_\beta{-}C_\gamma$ индуцируется момент 0,15D в направлении $C_\beta{\to}C_\gamma$. В связи $C_\beta{-}C_\gamma$ индуцируется момент 0,24D в направлении C—Cl. В связи $C_\gamma{-}C_\delta$ 0,24 индуцируется момент 0,24D в направлении C—Cl в случае, если связь $C_\gamma{-}C_\delta$ параллельна связи C—Cl. Прочими индукционными эффектами пренебрегают. Валентный угол атома C принят тетраэдрическим.
Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13297. Masaji Kubo.

IV. С целью исследования внутреннего вращения измерялась температурная зависимость дипольных моментов μ 2,3-дихлор-2,3-диметилбутана (I), 2,3-дибром-2,3-диметилбутана (II) 1,2-дибром-2-метилпропана (III) и 1,1,2-трибромэтана (IV) в гептане. С увеличением т-ры T от 253 до 323°K (для III до 328°K) μ в I. II. III растет соответственно от 1,14 до 1,41D, от 0,77 до 1,02D

и от 1,09 до 1,30D. В **IV** μ в интервале 253—328°К не зависит от т-ры и равен 1,16. Предполагая, что молекулы **I—IV** могут находится в виде *транс*- и повернутого изомеров, автор из графика зависимости $\lg \mu^2$ от $1/T$ получил следующие значения разности энергий ΔE между повернутым и *транс*-изомерами (в *ккал/моль*): **I** 1,30$\pm$0,15, **II** 1,50$\pm$0,15; **III** 1,10$\pm$0,15. Из того же графика определены следующие значения дипольных моментов μ_g повернутых изомеров в D (в скобках—теоретич. значения, вычисленные методом, предложенным в сообщении II: **I** 3,1$\pm$0,3 (3,33), **II** 2,6$\pm$0,3 (3,30), **III** 2,5$\pm$0,3 (2,82) Отсутствие зависимости μ от T в **IV** объясняется автором тем, что все молекулы **IV** представляют собой свернутые изомеры; по его оценке в **IV** $\Delta E \geqslant 1,5$ *ккал/моль*; μ_g (эксп) $= 1,16D$; μ_g (теор.) $= 1,47 - 1,23D$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 28238. О. П.

60815. Температура перехода при молекулярном вращении в соединениях с длинными цепями перемежающегося типа. Хосоя (On the transition temperature of molecular rotation in long-chain compounds with the discontinuous model. Hosoya Sukeaki), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 4, 524—530 (англ.)

Вращательный переход, найденный в некоторых соединениях с длинными цепями, рассмотрен исходя из приближения Бете, принимая, что жесткие молекулы находятся в двумерных узлах решетки и могут иметь только три положения относительно своих осей Значения энергий взаимодействия определяются четырьмя типами взаимного расположения соседних молекул. Вычислены значения энергий взаимодействия, при которых возможен переход в расположение парафинового типа, и рассмотрено как т-ра перехода зависит от этих значений энергии. Полученные результаты можно рассматривать как качественные. Рассмотрен также тип расположения, при котором все молекулы ориентированы одинаково. А. З.

60816. Исследование молекулярного строения газообразных четыреххлористых титана и циркония методом диффракции электронов. Кимура, Кимура, Аоки, Сибата (Investigation on the molecular structures of titanium tetrachloride and zirconium tetrachloride by gas electron diffraction. Kimura Masao, Kimura Katsumi, Aoki Michiro, Shibata Shuzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 95—100 (англ.)

С целью дальнейшего уточнения строения молекул $TiCl_4$ (**I**) и $ZrCl_4$ (**II**) проведено электронографич. изучение газообразных молекул этих соединений. На кривых радиального распределения **I** и **II** отмечено по два пика, соответ. связям Ti—Cl 2,18 и Zr—Cl 2,32 и Cl...Cl А при тетраэдрич. симметрии молекул. Теоретич. кривые интенсивности строились для тетраэдрич. моделей с учетом тепловых колебаний. Окончательно принято Ti — Cl = 2,185 $\pm$ 0,010 и Zr — Cl 2,32 $\pm$ 0,01А, для параметра a в exp $(-aq^2)$ найдено $a_{ClCl} - a_{MCl}$ 0,0004—0,0006 для **I** и 0,0007—0,0010 для **II**. Методом наименьших квадратов найдены амплитуды колебаний также для тетрахлоридов элементов IV группы периодической системы с использованием наблюдаемых частот в колебательных спектрах. Для **I** найдено $a_{ClCl} - a_{MCl}$ 0,00045, для **II** 0,00094. Полученные данные указывают на правильное изменение характера молекулярных колебаний с увеличением атомного номера центрального атома и расстояния M — Cl, причем получены две разные прямые 1) для Si, Ge, Sn, Pb и 2) для Ti, **Zr**, Hf, Th в соответствии с отличием в электронной конфигурации центрального атома. М. П.

60817. О длине и средних амплитудах колебаний связи С—О в метаноле. Кимура, Кимура, Сибата (On the bond length and the mean square amplitude of C—O bond in methyl alcohol. Kimura Masao, Kimura Katsumi, Shibata Shuzo), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 622 (англ.)

Секторным методом электронной диффракции исследовано строение молекул CH_3OH в газообразном состоянии. Из кривой радиального распределения найдено, что $r_{C-O} = 1,426$А и $(\Delta r^2_{C-O})^{1/2} = 0,052$А. Расчет Δr по ур-нию $\langle \Delta r_i^2 \rangle = L_{i1}^2 d_1 + L_{i2}^2 d_2 + L_{i3}^2 d_3 + \ldots$, где $d_i = \langle Q_i^2 \rangle = (h/8\pi\nu^2) \coth (h\nu_i/2kT)$, Q_i — i-тая норм. координата, ν_i — соответствующая частота, L_{ij} — элемент матрицы, преобразующей норм. координаты во внутренние координаты или Δr_i, дает значение 0,049А. М. П.

60818. К физической химии явлений ассоциации и агрегации. Вольф (Zur physikalischen Chemie der Assoziations-und Aggregationserscheinungen. Wolff Robert), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 3, 89—107 (нем.)

Для случая, когда ассоциированные молекулы состоят из одинакового числа f молекул, $\bar{f} = \bar{M}/M = n_0/(n_1 + n_f)$, где M — мол. вес, $\bar{f}$ и $\bar{M}$ — соответственно средние значения, n_0—конц. в-ва в навеске в молях, n_1—конц-ия единичных молекул, n_f—конц-ия ассоциированных молекул, константа равновесия $K_{1f} = n_f/n_1^f = [\bar{f}(f-1)/n_0 \times (f - \bar{f})]^{f-1} (\bar{f} - 1)/(f - \bar{f})$. Степень ассоциации $\alpha = (n_0 - n_1)/n_0 = f(\bar{f} - 1)/\bar{f}(f-1)$, откуда $K_{1f} = \alpha / [n_0^{f-1} \cdot f (1-\alpha)^f]$. Пользуясь этими ур-ниями, автор находит идеальные кривые $\bar{f}, n_0$ и сопоставляет их с эксперим. данными для того, чтобы судить о типе ассоциации. Автор находит также, что $\lim_{n_0 \to 0} d\bar{f}/dn_0$ равен 0 для $f > 2$ и равен K_{12} для $f = 2$. Для *трет*-бутанола в циклогексане при 6° совпадение расчетной кривой с опытными данными имеет место при $K_{14} = 1 \cdot 10^{-8}$, для пиразола в бензоле при 6° $K_{13} = 0,0025$, для фенилуксусной к-ты в бензоле $K_{12} = 0,333 \cdot 10^2$. Вычисление энергии ассоциации производилось по ф-лам $A_{1f} = [-2,3026 (\lg K_{1f(T_2)} - \lg K_{1f(T_1)} R \cdot T_1 T_2]/(T_2 - T_1)$ (выведена из изохоры р-ции), $A_{1f} = f(3\Sigma_M - \lambda_{iM})/\alpha = f \cdot \Sigma_M (3 - \varphi)/\alpha$, где λ_{jM} — скрытая теплота парообразования, Σ_M — общая молярная поверхностная энергия ассоциированного соединения. Даны также ф-лы для вычисления A_{1f} по теплоте смещения и для различных случаев, где ассоциация происходит вследствие взаимодействия диполей. Найдены значения энергии ассоциации для *трет*-бутанола $A_{14} \approx -20$ *ккал/моль* (в р-ре), $A_{14} \approx -30$ *ккал/моль* (в газообразном состоянии), для пиразола $A_{13} \approx$ от —15 до —16 *ккал/моль*, для бензойной к-ты (**IV**) $A_{12} = -10,5$ *ккал/моль*, для уксусной к-ты $A_{12} = -13,8$ *ккал/моль* (в газообразном состоянии). Энергия одной водородной связи в спиртах **в** р-ре составляет 5,0 *ккал/моль*. Рассмотрены также случаи, когда f не одинаково для всех ассоциированных молекул. Математич. обработка этих случаев представляет значительные трудности. Сравнение расчетных данных с эксперим. показывает, что относящиеся к этим случаям вода, спирты, фенолы, гликоли, кетоны, нитросоединения образуют в р-рах полярные цепи с $f \to \infty$, дикарбоновые к-ты образуют неполярные кольцевые структуры, фтороводород в паровой фазе образует полярные цепи с переменным числом звеньев. А. З.

60819. Исследование спектров комбинационного рассеяния комплексов диметилового эфира с HCl, DCl и HBr. Видале, Тейлор (A Raman spectroscopic study of complexes involving dimethyl ether and HCl, DCl, HBr. Vidale Guido L., Taylor Robert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 294—299 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. системы $(CH_3)_2O$ (I)—HCl (II) в области т-р от —100° до 0° и конц-ии 0—87 мол % HCl. Найдено, что образуются комплексы с соотношением I : II, равным 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 4, из которых первые два наиболее устойчивы. Исследование спектров систем I — DCl и I — HBr показывает, что комплекс состава 1 : 1 является соединением с водородной связью, где лишь одна молекула II непосредственно связана с кислородом I, тогда как остальные комплексы являются оксониевыми соединениями, где другие молекулы II ассоциированы с хлором первой ассоциированной молекулы II посредством слабой водородной связи. А. З.

60820. Инфракрасный спектр хлористого водорода в растворе. Образование органических комплексов. Жозьен, Суриссо (Le spectre infrarouge de l'acide chlorhydrique en solution. Formation de complexes organiques. Josien Marie-Louise, Sourisseau Gabriel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 178—183 (франц.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 18177). Ю. Е.

60821. Влияние давления на частоту связи O—H в растворах бутанола. Фишман, Дриккамер (Effect of pressure on the frequency of the O—H band in butanol solutions. Fishman Erwin, Drickamer H. G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 548—553 (англ.)

Получены ИК-спектры разб. р-ров *н*-бутанола в области 3μ при давл. 10—12 000 *атм*. Найдено, что полоса O—H около 3600 *см*$^{-1}$ при увеличении давления смещается в направлении низких частот. Смещение частоты ($\Delta\nu$) от значения при 1 *атм* и 25° в каждом р-рителе составляет при максим. давлении 11 *см*$^{-1}$ в 2,3-диметилбутане и 41 *см*$^{-1}$ в *н*-пропилиодиде. Эксперим. данные удовлетворяют ур-нию $\Delta\nu = K\alpha^2(\rho/\rho_0)^2$, где K— постоянная, α — поляризуемость связей р-рителя, ρ и ρ_0 — плотности р-рителя соответственно в условиях опыта и при 1 *атм* и 25°. Предполагается, что $\Delta\nu$ обусловлено ван-дер-ваальсовским взаимодействием связи O—H с молекулами р-рителя. Давление вызывает усиление полимеризации спирта, сопровождающееся уменьшением объема на 4,64 *см*^{3}/*моль* в области 1—5820 *атм* и 2,47 *см*^{3}/*моль* в области 5820—11 330 *атм*. А. З.

60822. Природа водородной связи и ее влияние на колебательные и электронные спектры молекул. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 1958—1973

Исследованы ИК-спектры поглощения кристаллов и паров антрахинона и его производных, 1-хлор-, 2-хлор-, 1,5-дихлор-, 1,8-дихлор-, 2-метил-, 1-окси-, 2-окси-, 1,2-диокси-, 1,4-диокси-, 1,5-диокси, 1,8-диокси-, нафтазарина, 1,2,4-триокси-, 2-окси-3-хлор-, 1-окси-2-метил-, лейкохинизарина, лейко-1,4-диамино-, индантрона, 3,4-фталоилакридона, 1-хлор-4-бензоиламино-, 1,4-ди-*п*-толуидо-, 1,4-димезидидо-, 2,3-диметил-1,4-*п*-толуидо-, *N,N'*-*бис*-1-антрахинонилизофталилдиамида, *N,N'*-*бис* (2-метил-1-антрахинолил)-*изо*-фталоилдиамида, 1-метиламино-, 1-метиламино-4-бром-, 2-амино-, 1,4-диамино-2,3-диметил, 1,5-диамино-, 1-амино-, 1-амино-3-хлор-, 1-амино-4-хлор-, 1-амино-5-хлор-, 1-амино-2-метил, 1-амино-2-метил-4-хлор- и 1-амино-5-бензиламино-. Найдено, что полосы групп α-OH, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей, характеризуются большей полушириной (в 6—7 раз), чем полосы групп β-OH, участвующих в межмолекулярных водородных связях, и резко смещены в длинноволновую область. Полоса C = O, частота которой равна в антрахиноне 1672 *см*$^{-1}$, в α-оксиантрахинонах смещена до 1630 *см*$^{-1}$. Особое поведение полос групп α-OH объясняется в рамках ранее развитых представлений (РЖХим, 1954, 17732, 39174, 47723; 1955, 48318; 51300, 51301) участием электрона атома водорода группы O—H или NH во взаимодействии с π-электронами молекулы (σ→π-деформация). В. А.

60823. Стереохимическое изучение оксикислот. III. Водородная связь в диэтиловом эфире винной кислоты и этиловом эфире молочной кислоты. Цудзуки, Саэги, Мотоки, Минэгиси, Мори IV. Водородная связь в эфирах β-оксикислот. Цудзуки, Саэги, Мотоки, Мории, Мори (オキシ酸の立體化學), 第3報. 酒石酸ジエチルおよび乳酸エチルの水素結合. 都築洋次郎, 佐伯愼之助, 元木信一, 峯岸安津子, 森信雄. 第4報. βオキシ酸エステルの水素結合. 都築洋次郎, 佐伯愼之助, 元木信一, 森井良一, 森信雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1030—1032; 1033—1034 (япон.)

III Изучено ИК-поглощение диэтилового эфира винной к-ты и *dl*-этилового эфира молочной к-ты в р-ре CCl_4 в области ~3 μ. На основании полученных данных обсуждается строение указанных соединений.

IV. Изучено ИК-поглощение этилового эфира β-оксипропионовой к-ты в CCl_4 в области ~3 μ. Шестичленные кольца, образованные за счет внутримолекулярной водородной связи, менее устойчивы, чем у эфиров винной и молочной к-т.

Chem. Abstrs, 1955, № 13, 8702. T. Katsurai.

60824. Интерпретация полос поглощения в области 3 μ азотистых гетероциклических аминов. Сартори, Коста, Блазина (Interpretazione delle bande di assorbimento nella zona di 3 μ delle amine eterocicliche azotate. Sartori Guido, Costa Giacomo, Blasina Pietro), Gazz. chim. ital. 1954, **84**, № 3-4, 350—358 (итал.)

Измерены и отнесены полосы поглощения в области 3 μ производных 2-аминобензтиазола (I) в хлороформе и в смеси хлороформа и пиридина. Сопоставление полученных спектров со спектрами других азотистых гетероциклич. аминов показывает наличие общей полосы в области 3480—3280 *см*$^{-1}$, которую авторы относят к ассоциированным через водородную связь аминогруппам по схеме N—H...N. Это доказывается введением в р-р пиридина, атом азота которого, вступая в аналогичную связь с молекулами I, нарушает обычную концентрационную зависимость интенсивности этой полосы. А. М.

60825. Молекулярная поляризация и ассоциация некоторых гидроксильных соединений в бензольном растворе. Бауд, Клевердон, Коллинс, Смит (The molecular polarisation and association of some hydroxylic compounds in benzene solution. Boud A. H., Cleverdon D., Collins G. B., Smith J W.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3793—3798 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости, уд. объемы и коэфф. преломления бензольных р-ров *н*-бутилового спирта (I), *трет*-бутилового спирта (II), бензилового спирта (III), дифенилметанола (IV) и фенола (V) в области конц-ий 0,5—7 вес.% и исследована зависимость молярной поляризации (P_2) от конц-ии растворенного в-ва. У I P_2 резко растет до ~2%. Криоскопич. измерения дают среднюю степень полимеризации I 1,3 при конц-ии 2% и 1,9 при конц-ии 5%. Предполагается, что I содержит в основном мономерные и полимерные молекулы с незначительным ростом конц-ии димера с увеличением конц-ии р-ра. При конц-ии I>6% P_2 снова растет, вследствие увеличения упорядоченности структуры агрегатов, препятств. взаимной нейтрализации моментов молекул. У II P_2 остается почти постоянной до ~2% и затем постепенно снижается. Криоскопич. измерения показывают, что II ассоциирован несколько меньше, чем I. Предполагается, что вследствие стерич. препятствий димеры II имеют такой же диполь-

ный момент, что и мономеры, но дальнейшее увеличение степени полимеризации приводит к снижению P_2. Как у I, так и у II парц. молярный объем уменьшается с увеличением конц-ии, особенно при конц-ии <2%. У III, IV и V P_2 растет с увеличением конц-ии при прогрессивном уменьшении скорости этого роста. В исследованной области конц-ий можно предполагать, что среднее значение P_2 полимера $>P_2$ мономера. Криоскопич. измерения показывают, что IV значительно менее ассоциирован в бензольном р-ре, чем I и II. Найдены дипольные моменты мономеров (в D): I 1,69; II 1,69; III 1,67; IV 1,62 и V 1,45. А. З.

60826. **Молярная поляризация пиррола в растворе. Маринанджели** (Sulla polarizzazione molecolare del pirrolo in soluzione. Marinangeli Annamaria), Ann. chimica, 1954, **44**, № 3-4, 211—218 (итал.)

Определены диэлектрич. константы ε, плотности d и коэфф. преломления n_D пиррола (I) в бензоле при различных конц-иях при 25°. Вычисленные из полученных данных значения ориентационной поляризации P_0 в зависимости от конц-ии указывают на межмолекулярную ассоциацию. Константы равновесия, вычисленные в предположении бимолекулярной ассоциации, сохраняют постоянство при конц-ии выше 4,5 *моль/л*. Ниже этой конц-ии непостоянство констант равновесия указывает на различные типы взаимодействия. Физ. константы, найденные для чистого I при 25°: ε 8,315, d 0,95833, n_D 1,50807. Измерения этих констант и вычисление значений P_0 произведены в области конц-ий 0,10—0,67 мол. долей I в бензоле. Найдены значения P_0, экстраполированные на бесконечное разбавление (63,3 *мл*). А. З.

60827. **Термодинамические данные по межмолекулярному взаимодействию в 2-пирролальдегиде. Сардина, Бонино** (Considerazioni ad esperienze termodinamiche sulle interazioni molecolari nella 2-pirrolaldeide. Sardiña Maria Teresa, Bonino Cesare, Jr), Boll. Scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 3bis, 155—159 (итал.)

Из криоскопич. изменений в р-рах 2-пирролальдегида (I) и пиррола (II) в бензоле найдена энергия межмолекулярного взаимодействия в I и II. В I взаимодействие сильнее, что можно объяснить лишь большей энергией водородной связи N — H...O = C по сравнению с N—H...N. Е. Н.

60828. **Зависимость частот валентных колебаний от расстояний в водородных связях. Накамото, Маргошес, Рандл** (Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. Nakamoto Kazuo, Margoshes Marvin, Rundle R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6480—6486 (англ.)

Водородные связи (ВС) подразделяются на линейные, изогнутые и разветвленные. Для первых составлена таблица 57 в-в, содержащих связи O—H...O, O—H...Cl, O—H... N, N—H...F, N—H...O, N—H...Cl, N—H ..N и F—H ..N. Таблица содержит межатомные расстояния и смещения частот вал. кол. X—H Δν, обусловленные ВС. Построенная по табличным данным кривая позволяет заключить, что Δν возрастает по линейному закону с уменьшением расстояния X—H... Y. Однако наклон прямых различен для ВС различной хим. природы, напр., N—H...O и O—H...N. Для некоторых в-в, напр. салициловой к-ты и никелевого комплекса салицилальдоксима точки не попадают на плавный график, что указывает на образование изогнутых ВС. Такие связи характерны для внутримолекулярных ВС. Найденные закономерности обсуждены с точки зрения существующих теорий ВС. М. К.

60829. **Возмущение некоторых инфракрасных частот поглощения газа, сжатого до давлений порядка 1000 *атм*. Кулон, Галатри, Оксенгарн, Робен, Водар** (Perturbation de quelques fréquences d'absorption infrarouges par les gaz comprimés a des pressions de l'ordre de 1000 atm. Coulon R., Galatry L., Oksengorn B., Robin S., Vodar), J. phys. et radium., 1954, **15**, № 7-8-9, 641—643 (франц.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1955, 74; 1954, 10163, 26680) исследовано появление запрещенных полос поглощения в ИК-спектрах газов 2331 *см*$^{-1}$ в N_2 и 1556 *см*$^{-1}$ в O_2 при сжатии до 1000 *атм*. В азоте интенсивность полосы 2331 *см*$^{-1}$ во всей области давлений прямо пропорциональна квадрату плотности. Некоторые особенности наблюдаемых спектров авторы объясняют образованием молекул O_4. Изменение интенсивности поглощения в газах с добавками Ar, N_2 и в р-рах HCl в различных р-рителях носят более сложный характер, но, так же как и для чистых газов, связаны с изменением электронного облака при соударениях соседних молекул. Дается качеств. объяснение опытов в рамках теории возмущений. Е. П.

60830. **Устойчивость комплексов 1,3,5-тринитробензола с орто-замещенными дифенилами. Кастро, Андрюс** (The stabilities of 1,3,5-trinitrobenzene complexes of ortho substituted biphenyls. Castro C. E., Andrews L. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5189—5190 (англ.)

Колориметрическим методом (в области 340—415 *мμ*) определены константы равновесия K процесса комплексообразования для 1,3,5-тринитробензола с моно- и диметилпроизводными дифенила: 0,35(*о*-); 1,38 (*м*-), 1,70 (*п*-); 0,34 (*о*-, *о'*-); 1,65 (*м*, *м'*-); 2.40 (*п*, *п'*), и с димезитилом k<0,1. Полученные данные показывают, что в случае орто-замещенных и особенно димезитила имеют место стерич. затруднения для параллельного расположения колец донора и акцептора и это приводит к резкому снижению стабильности комплексов. В. К.

60831 К. **Строение молекул и внутреннее вращение. Мидзусима** (Structure of molecules and internal rotation. Mizushima San'ichiro. Acad. press., 1954, 244 p., ill., 6 doll. 48 sh.) (англ.)

60832 Д. **Рассеяние ионов гидридов в газообразном кислороде. Мак-Гуайр** (Scattering of hydride ions in oxygen gas. McGuire John Murray. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 721 (англ.)

Исследовано рассеяние ионов гидридов в газообразном кислороде. Данные по упругому рассеянию дают основание предположить, что при малых энергиях образуется ион O_2H^-. Потенциал имеет вид (7,1) $V = 8,7 \cdot 10^{-217}\ r^{28}$ при r 2,06—2,26 A. Для энергий >20 *в* взаимодействие осложняется появлением возбужденных молекул кислорода. При низкой энергии имеет место обмен заряда между ионом и молекулой, при высокой энергии первичным процессом является отрыв электрона от иона с образованием атома H. М. П.

60833 Д. **Исследование спектров поглощения некоторых полициклических углеводородов в ультрафиолетовой области спектра. Шиманко Н. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1956

60834 Д. **Исследование с помощью ультрафиолетовой спектроскопии диссоциации групп OH карбонамида и фенола. Перко** (UV-Spektrographische Untersuchungen über die Dissoziation der Carbonamid- und der phenolischen OH-Gruppe. Perko Günther M. Philos. Diss. Graz, 1955, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1, 8 (нем.)

60835 Д. Исследование с помощью спектров комбинационного рассеяния молекулярных комплексов, образующихся в растворах хлор- и бромгидратов диметилового эфира. В и д а л е (A Raman spectroscopic investigation of the molecular complexes present in dimethyl ether-hydrogen chloride and dimethyl ether-hydrogen bromide solutions. V i d a l e G u i d o L e v i. Doct. diss., Univ., Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15,** № 5, 729 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 60819. Дополнительно исследованы комплексы с DCl. М. П.

См. также: Структура молекул: неорганич. 61259, 61261—61263; органич. 61367, 61369, 61456; по рентген. данным 60852, 60855, 60857, 60858, 60863, 60865—60867, 60871. Энергия связей 61007. Спектры 60902, 60907, 61365, 61370, 61427, 61456, 61525, 61581, 61643, 61644, 61360. Магнитные св-ва 60945. Реакционная способность 61375. Межмол. взаимодействие и водородная связь 60864. Приборы для исслед. строения молекул 61922—61924, 61929, 61932—61939, 61943—61961, 61977, 61978. Др. вопр. 60999, 61105, 62235

КРИСТАЛЛЫ

60836. Рентгеновские лучи и кристаллы. Р а м а н (X-rays and crystals. R a m a n C. V.), Current Sci., 1955, **24,** № 12, 395—398 (англ.)

Доклад на заседании Индийской Академии Наук в Хайдарабаде 27 декабря 1955 г. В. Г.

60837. Труды юбилейной сессии Минералогического общества Франции. Ш у б н и к о в а О. М., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85,** № 1, 109—111

Краткий обзор докладов сессии 1953 г. (Лион.) Э. Г.

60838. Об основном законе кристаллографии Е. С. Федорова. Ш у б н и к о в А. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 18—32

На примере простейших кристаллич. структур автором подвергается критике положение Е. С. Федорова, составляющее сущность так называемого «основного закона кристаллографии», о том, что все кристаллы состоят из одинаковых и параллельно расположенных частиц (Федоров Е. С. Симметрия и структура. М, 1949, стр. 111, 402). Л. Ц.

60839. Прикладная кристаллография. З е й ф е р т (Angewandte Kristallographie. S e i f e r t H.), Radex Rundschau, 1955, № 8, 637—649 (нем.; рез англ., франц.)

Показана роль кристаллографии в разрешении различных проблем физики, химии, техники, медицины и биологии. В. Г.

60840. Влияние искажения решетки на рассеяние рентгеновских лучей твердым раствором. Г и н ь е (Effet de la distorsion du réseau sur la diffusion des rayons X par une solution solide. G u i n i e r A n d r é), C. r. Acad. sci., 1954, **238,** № 19, 1898—1900 (франц.)

Предварительное сообщение о результатах вычисления рассеяния рентгеновских лучей твердым р-ром Au-Cu при беспорядочном замещении и при беспорядочных смещениях. Вычисление проведено для линейной решетки и основано на допущении, что атомы двух сортов расположены не в узлах решетки, а беспорядочно смещены из этих положений; при этом между атомами различных сортов или между всеми атомами на прямой осуществляются касания. Приведены кривые распределения интенсивности рассеяния вдоль прямой в пространстве обратной решетки для случаев различной упорядоченности сплава. Найдено, что максимумы обладают асимметрией и смещены в сторону малых углов, когда большие атомы рассеивают сильнее, чем меньшие, и, наоборот, изменение в рассеянии, связанное с искажениями, тем более заметно, чем меньше неупорядоченность и чем больше индексы отражающей плоскости. Указаны возможные применения к реальным проблемам. Н. Ш.

60841. Условные проекции в F- и F^2-рядах Фурье. В а й н ш т е й н Б. К., Т и щ е н к о Г. Н., Тр. ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, № 11, 68—74

Аналогично тому, как построение F-ряда по зоне отражений $hk0$ дает проекцию структуры, построение ряда по F_{hkl} с фиксированным l даст условную проекцию $\sigma_l(xy) = \int_0^c \rho(xyz) \exp(2\pi ilz / c)\, dz$. Пики σ_l вследствие наличия экспоненциального множителя, принимающего в зависимости от конкретной симметрии структуры вид cos или sin, могут иметь как положительный, так и отрицательный знак (либо вообще исчезать) в зависимости от z-координаты атома и соответственного значения cos или sin $(2\pi lz/c)$. Свойства этих проекций иллюстрированы примерами построения σ_1 и σ_2 для структуры Cs_2CoCl_4. Аналогичны свойства условных проекций в F^2-рядах. Б. В.

60842. Симметрические соотношения между структурными факторами. В а з е р (Symmetry relations between structure factors. W a s e r J ü r g), Acta crystallogr., 1955, **8,** № 9, 595 (англ.)

Ранее (Buerger M. J., Proc. Nat. Acad Sci., Washington, 1949, 35, 198) было показано, что для любой федоровской группы соотношения между структурными факторами могут быть описаны при помощи соответствующих операций симметрии точечной группы, изоморфной с рассматриваемой федоровской группой, и с учетом имеющихся в данной группе трансляций. Автор дает простой вывод независимых соотношений между структурными факторами, оперируя только симметрич. операцией $C_j r = t_j + A_j r$ (где t_j — трансляционный компонент операции, $A_j r$ — операция, соответствующая повороту, изоморфному C_j), компоненты вращения, которой порождают точечную группу, изоморфную федоровской группе. Вывод соотношений проиллюстрирован на примере ф. гр. $Pn3n$. Г. Г.

60843. Некоторые примеры корреляции положений валентных электронов в кристаллических структурах. Ш у б е р т (Einige Beispiele für die Ortskorrelation der Elektronen in Kristallstrukturen. S c h u b e r t K.), Acta crystallogr., 1955, **8,** № 5, 289—290 (нем.)

С точки зрения корреляции положений валентных электронов рассмотрены следующие структуры: Ga, черного фосфора, Ge, SiS_2, различные модификации SiO_2. Э. Г.

60844. Ошибки в таблицах рентгенограмм порошков Американского общества исследования материалов. Х ь ю д ж с, Л ь ю и с, В и л ь с о н (Errors in the A. S. T. M. index of X-ray powder diffraction patterns. H u g h e s J. W., L e w i s I s a b e l E., W i l s o n A. J. C.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 2, 86; Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7,** № 2, 80 (англ.)

60845. Рентгенографическое исследование старения алюминиевых сплавов. III. Применение рентгеногониометрических методов для определения взаимной ориентировки фаз. IV. Методика расчета снимков диффузного рассеяния. Б а г а р я ц к и й Ю. А., Физ металлов и металловедение, 1955, **1,** №2, 316—338

III. Описаны метод и результаты определения ориентировки равновесной фазы Al_2CuMg (S-фаза) в стареющем сплаве Al-Cu-Mg (дуралюмин) и установления природы и особенностей упрочняющей фазы, образующейся при искусств. старении. Используются монокристаллы сплава и рентгенографич. снимки в камерах Лауэ, вращения и КФОР с применением монохро-

матора. Рентгенгониометрич. снимки в КФОР, не искажающие вида плоскостей обратной решетки, позволяют однозначно определить ориентировку S-фазы относительноматочного твердого р-ра (α): $[100]_S \| [100]_\alpha$, $[010]_S \| [012]_\alpha$, $[001]_S \| [0\bar{2}1]_\alpha$; существуют 12 подобных кристаллографически идентичных ориентировок частиц S-фазы в кристалле. Указывается на соответствие в строении α- и S-фаз, приводящее к такому закону взаимной ориентировки. Аналогичные снимки для сплава после старения при 218° и анализ полученных результатов позволяют сделать заключения о том, что упрочняющей фазой при искусств. старении является та же S-фаза, но в состоянии связанном, сопряженном с твердым р-ром, что вызывает некоторые особенности, в частности неточное выполнение указанного выше закона ориентировки. Рассматриваются возможности определения взаимной ориентировки двух фаз предлагаемым методом даже в том случае, когда кристаллич. структура одной из фаз неизвестна.

IV. Выводится с помощью векторного анализа расчетная ф-ла для перехода от координат на плоском снимке диффузного рассеяния, полученном на монохроматич. излучении, к координатам в пространстве обратной решетки для точки, ответственной за рассеяние в данном направлении, в случае куб. кристаллов: $\mathbf{H}_a(x_1x_2x_3) = a\lambda^{-1}\{xQ^{-1}\mathbf{i} + yQ^{-1}[\mathbf{s}_0\mathbf{i}] + (DQ^{-1} - 1)\mathbf{s}_0\}$. Здесь $\mathbf{H}_a$ — вектор обратной решетки с координатами $x_1x_2x_3$, измеренными в масштабе $a^* = 1/a$ (a — период решетки кристалла), x и y — координаты на снимке, отсчитываемые в направлении единичного вектора $\mathbf{i}$ кристалла и ему перпендикулярном (по часовой стрелке, если смотреть на снимок по направлению первичного пучка $\mathbf{s}_0$), $\mathbf{s}_0$ — единичный вектор в кристалле направления $\mathbf{s}_0$, D — расстояние от образца до снимка (в тех же единицах, что и x, y), $Q = \sqrt{x^2 + y^2 + D^2}$. Даются развернутые частные ф-лы для двух случаев: когда вектор $\mathbf{i}$ параллелен направлениям [100] или [110] в кристалле, а положение вектора $\mathbf{s}_0$ произвольно. Выводятся также ф-лы для обратного перехода от координат рассеивающей точки в пространстве обратной решетки к координатам на снимке: $x/D = (\mathbf{is})/(\mathbf{ss}_0)$, $y/D = (\mathbf{iss}_0)/(\mathbf{ss}_0)$, где $(\mathbf{is})$ и $(\mathbf{ss}_0)$ — скалярные произведения, а $(\mathbf{iss}_0)$ — тройное смешанное произведение двух или трех единичных векторов в кристалле, причем $\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 + \lambda a^*\mathbf{H}_a$. В дополнение дано доказательство неоднозначности (с точностью до множителя —1) значений координат, получаемых при расчетах с помощью обратной решетки и при обычном расчете снимков по методу Лауэ. Сообщения I и II см. Ж. техн. физики, 1948, **18**, 827; 1951, **21**, 658 Ю. Б.

60846. Структура электроосажденных металлов. Уэйл, Рид (The structure of electrodeposited metals. Weil Rolf, Read Harold J.), Metal Finish., 1955, **53**, № 11, 60—65 (англ.)

60847. Структуры анатаза и рутила. Кромер, Херрингтон (The structures of anatase and rutile. Cromer Don T., Herrington K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4708—4709 (англ.)

Рентгенографически исследована кристаллич. структура анатаза (I) и рутила (II) с целью прецизионного определения параметров структуры. Параметры решетки: I a 4,5929 ± 0,0005, c 2,9591 ± 0,0003 A; II 3,785 ± 0,001, 9,514 ± 0,006 A. Параметры решетки определены по рентгенограммам порошка, снятым в камере диам. 114,6 *мм* на излучении Cu. Расчет производился по ранее описанному методу (Hess J. B. Acta crystallogr., 1951, **4**, 209). Для получения данных интенсивности применялся рентгеновский диффрактометр Норелко. Параметры структуры найдены методом проб и уточнены методом наименьших квадратов с учетом температурного фактора для каждого сорта атомов (в скобках для II) x_0 0,3056 ± 0,0006 (0,2064 ± 0,009), B_0 0,785 ± 0,080 (0,664 ± 0,159), B_{Ti} ± 0,519 ± 0,068 (0,510 ± 0,096); R 0,041 (0,048). Межатомные расстояния (в А) (в скобках для II): 4 (Ti — O) 1,946 (1,937); 2 (Ti — O) 1,984 (1,964), O — O 2,779; 2,526 (2,802; 2,446; 3,040). В I и II связи Ti — O в каждом из октаэдров удлинены (в случае I сильнее). Этот факт указывает на относительное ослабление этих связей и снижение энергии, необходимой для их возбуждения, что качественно сопоставлено с наблюдаемыми оптич. свойствами обоих в-в. Л. Ш.

60848. Субструктуры в феррите. Самюэл, Куоррелл (Sub-structures in ferrite. Samuel P., Quarrell A. G.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1956, **182**, № 1, 20—30 (англ.)

60849. Сравнение кристаллических структур ферритов лантана, празеодима и самария. Гио-Гиллен (Étude comparative des structures cristallines des ferrites de lanthane, de praséodyme et de samarium. Guiot-Guillain Georges), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 793—795 (франц.)

Проведено сравнение рентгенограмм $FeLaO_3$ (I), $FePrO_3$ (II) и $FeSmO_3$ (III). Для I и II ранее (Forestier H., Guiot-Guillain G., C. r. Acad. sci., 1950, **230**, 1844), была установлена куб. структура типа перовскита: атомы La (или Pr) находятся в вершине ячейки, атомы Fe — в центре куба и атомы O — в центрах граней. III принадлежит к другой группе (Forestier H., Guiot-Guillain G., C. r. Acad sci., 1952, **235**, 48) структур: к ферритам Gd, Tu, Yb, Y. В камере с большим диаметром на монохроматич. излучении автором получены некоторые дополнительные данные. Установлено, что для III отражение (100) сдвоено. Для II дублет наблюдается только для отражения (200), для I — вовсе не наблюдается. Автор считает, что каждый феррит необходимо рассматривать как сложную решетку, имеющую некоторую связь со «сложными структурами типа перовскита» (Megaw H. D., Acta crystallogr., 1952, **5**, 739) или с «псевдосимметричными» структурами со сверхструктурой (РЖХим, 1955, 39549). Структура «сложной ячейки» может быть псевдоромбич. или псевдокубической. Г. Г.

60850. Получение и свойства некоторых соединений плутония. Часть III. Рентгенографическое исследование гидрида плутония. Мак-Доналд, Фардон (The preparation and properties of some plutonium compounds. Part III. X-ray diffraction studies of plutonium hydride. McDonald B. J., Fardon J. B.), J. Chem. Soc., 1956, March, 781—782 (англ.)

Образцы состава $PuH_{2.7}$ получены по ранее описанному методу (Часть II РЖХим, 1956, 50478). Продукт состоит из двух фаз: гранецентрированной куб. с a 5,34 и гексагональной с a 3,78; c 6,76A. По мнению авторов, куб фаза является твердым р-ром PuH_3 или H_2 в PuH_2, а гексагональная — гидрид другого состава, возможно PuH_3. В. Ш.

60851. Рентгенографическое изучение гидрирования церия. Эфассоро, Вьяллар (Étude radiocristallographique de l'hydruration du cérium. Ayphassorho Claude, Viallard Rodolphe), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 630—632 (франц.)

Применен ранее описанный рентгенографич. метод (РЖХим, 1954, 26724) Металлич Ce содержал примеси 1,05% Mg, 0,13% Fe и следы других редких земель. Предварительные испытания на образцах металлич. Ce, находящихся в вакууме 10^{-4} *мм* рт. ст., показали, что металл при любой предварительной термич. обработке имеет куб. гранецентрированную решетку с несколько деформированной ячейкой (5,092A) по сравнению с чи-

стым (5,143 A) Ce. При 350° на рентгенограмме появляются также линии куб. гранецентрированной фазы с *a* 4,990 A (сплав Ce-Mg). Гидрирование металла производилось до 350° при возрастающем давлении H_2. Образование гидрида наблюдалось, начиная от обычной т-ры при давлении 10 *мм* рт. ст., его структура куб. гранецентрированная, *a* 5,567 A С образованием ячейки гидрида интенсивность линий, соответствующих металлу, убывает. Значительные изменения в характере интерференционных линий без изменения структуры наблюдались при принудительном гидрировании при 310° и давл. 130 и 357 *мм* рт. ст. Г Г.

60852. **Границы области стабильности гексагонального моносульфида никеля. Лаффитт, Бенар** (Limites du domaine de stabilité du monosulfure de nickel hexagonal. Laffitte Marc, Benard Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 518—521 (франц.)

Проведены рентгенографич. измерения пределов существования гомог. фазы в гексагональном NiS. Измерения периодов решетки проводились в камере Зеемана — Болина на излучении Cu - K_{α_1}; линии подмешиваемого порошка NaCl использовались как эталонные. Приведены изменения параметров *a* и *c* гексагонального NiS (ф. гр $P6_3\,mc$) в зависимости от содержания S при 485°. Пределы однородной фазы $Ni_{1-x}S$ при этой т-ре соответствуют составам $Ni_{1,00}$ S (высший предел) и $Ni_{0,943}S$ (низший предел). В равновесии с фазой $Ni_{1-x}S$ в этих пределах находится, соответственно, Ni_6S_5 и NiS_2. Размеры кристаллич. решетки уменьшаются с уменьшением конц-ии Ni При изменении т-ры в интервале 480—780° пределы не меняются Выше 560° гомог. фаза находится в равновесии с нестехиометрич. фазой $Ni_3S_{2\pm x}$ Протяженность области гомог. фазы уменьшается при т-рах $>$ 780° и резко падает $<$ 480°. Отклонение от стехиометрич. состава сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки, вызванным, главным образом, существенным сжатием параллельно оси симметрии 6-го порядка, что означает укорочение расстояний Ni — Ni. Г. Г.

60853. **Рентгенографическое исследование тройного окисла бария, стронция, кальция. Тэрада** (An X-ray study of barium-strontium-calcium triple oxide. Terada Jitsuo), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 7, 555—565 (англ.)

При разложении двойных карбонатов в процессе оксидирования катодов образуются двойные твердые р-ры окислов. Показано, что при разложении тройных карбонатов (Ba, Sr, Ca)CO_3 образуется не гомог. твердый р-р, а смесь бинарных твердых р-ров трех типов: (Ba, Sr)O с 65% BaO (тип. I), (Sr, Ca)O с 80% SrO (тип II) и 5% SrO (тип III). При т-рах разложения 1000 и 1100° вследствие сильной летучести BaO тип I теряет BaO и обогащается SrO Это вызывает переход SrO от р-ра I к другим р-рам и переход CaO от р-ра III к р-рам II и I за счет поверхностной миграции молекул окислов или диффузии через поры в поверхностях кристалликов. Таким образом потеря BaO вызывает перестройку всей системы и приводит к неупорядоченности в ней, так как миграции окислов происходят медленнее, чем удаление BaO (это выражается в расширении линии рентгенограмм) Неупорядоченная искаженная решетка окисла обладает более высокой энергией и более способна к эмиссии, чем неискаженная В этом преимущество системы трех окислов перед двойной системой Е Ш.

60854. **Флюоритные смешанные структурные типы (с определением структур $RhSn_2$ и $PdSn_2$). Хельнер** (Flußspat-Misch-Typen (mit einer Strukturbestimmung des $RhSn_2$ und $PdSn_2$). Hellner Erwin), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 1-2, 99—123 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование модификаций $PdSn_2$ и $RhSn_2$. Высокотемпературная модификация $PdSn_2$ имеет монокл деформированную структуру типа B 31 (*a* 6,18; *b* 3,93; *c* 6,38 A, β 88,5°); область гомогенности фазы этого типа включает составы PdSn (недеформированная структура) и $PdSn_2$. Низкотемпературная модификация $PdSn_2$ обладает тетрагональной структурой (ф. гр. — *I4/acd*); *a* 6,490 *c* 24,378 A. Координаты атомов: Pd в 16 (*d*): 00*z*, *z*=0,592; $Sn_{(1)}$ в 16(*e*): $^1/_4\,x\,^1/_8$, $x={}^1/_4$; $Sn_{(2)}$ в 16 (*f*): $xx\,^1/_4$, x=0,158. Высокотемпературная модификация $RhSn_2$ относится к структурному типу $CuAl_2$, низкотемпературная имеет тетрагональную структуру (ф. гр. *I4/ mmm*); *a* (6,346/$\sqrt{2}$, *c* 17,717 A; координаты атомов; $Rh_{(1)}$ в 2(в): $00^1/_2$; $Rh_{(2)}$ в 4 (*e*): 00*z*, *z*=0,342; $Sn_{(1)}$ в 4(*d*): $0\,^1/_2\,^1/_4$; $Sn_{(2)}$ в 16 (*n*): 0*xz*, *x*=0,320, *z*=0,079. Структурные типы низкотемпературных модификаций $PdSn_2$ и $RhSn_2$ принадлежат к семейству флюоритных смешанных типов (группа структур, построенных из слоев, свойственных типам CaF_2 и $CuAl_2$). П К.

60855. **Одномерное фазовое превращение $RhSn_2$. Ягодзинский, Хельнер** (Die eindimensionale Phasenumwandlung des $RhSn_2$. Jagodzinski H., Hellner E.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 1-2, 124—149 (нем)

Дается математич. теория одномерного превращения, выводы которой сравниваются с данными рентгеноструктурного анализа (см. пред. реф.). Высокотемпературная модификация (I) $RhSn_2$ со структурой типа $CuAl_2$, превращается при медленном охлаждении в модификацию (III) с упорядоченной структурой типа $RhSn_2$ (6-слойная флюоритная смешанная структура) При быстром охлаждении I превращается в модификацию II со структурой, в которой слои расположены неупорядоченно относительно друг друга (одномерно-неупорядоченная структура). Переход I—II является фазовым превращением первого рода с резко выраженной точкой перехода (650°). Бесконечные цепи — Rh — Rh — Rh— структуры I при этом переходе распадаются; связи Rh—Rh сохраняются в II лишь в виде фрагментов цепей. Переход II—III представляет собой одномерное смещение слоев, при котором длина фрагментов цепей. не изменяется; нет резко выраженной точки перехода. Связи Rh —Sn при превращениях $RhSn_2$ не изменяются. П. К.

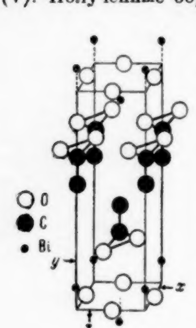
60856. **Получение и структура мелкокристаллического фосфора $CaSO_4$-Mn. Майер** (Herstellung und Struktur von Kriställchen des Leuchtstoffs $CaSO_4$-Mn. Mayer Ursula), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 79—80 (нем.)

Хорошим дозиметром рентгеновских лучей является безводн. фосфор $CaSO_4$ - Mn. Для его получения р-р $CaSO_4$ и $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в конц. H_2SO_4 медленно выпаривают на песчаной бане досуха. На дне чашки образуются кристаллы безводн. $CaSO_4$ — $MnSO_4$ размером ~3,5 *мм*. Порошкограмма полученных кристаллов совпадает с таковой минерала ангидрита. Попытка получить более крупные кристаллы выпариванием при пониженных давлении и т-ре дала отрицательные результаты, так как кристаллы содержали остатки H_2SO_4 в виде $Ca(HSO_4)_2$. Независимо от конц-ии $MnSO_4$ в р-ре в готовых кристаллах содержится <0,5% $MnSO_4$. Большие конц-ии $MnSO_4$ в р-ре затрудняют образование крупных кристаллов. А. Х.

60857. **Рентгенографическое исследование оксиацетата висмута и его производных. Аурвиллиус** (X-ray studies on bismuth oxide acetate CH_3COO-OBi and related compounds. Aurivillius Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 7, 1213—1218 (англ.)

По методу, подобному ранее описанному (Hoffman C., Ann., 1884, 223, 110), получены следующие кислые

соли Bi: BiO·OOCH (I), $BiO\cdot OOCCH_3$ (II), $BiO\text{-}OOCC_2H_5$ (III), $BiO\cdot OOCC_3H_7$ (IV), $BiO\cdot OOCC_4H_9$ (V). Полученные образцы обладают некоторым избытком Bi по сравнению с идеальной ф-лой R·COO·OBi. На основе порошкограмм различных препаратов, снятых в фокусирующей камере Гинье на излучении Cu-K_α, получены следующие данные: I *a* 3,89, *c* 10,16 А, параметр z_{Bi} = 0,12, высота атома Bi над *z* = 0 (*h*) 1,26 А; II 3,97, 12,68 А; 0,10, 1,27; III 3,89 14,92, 0,08 1,24; IV 3,9, 17,4, 0,070, 1,22; V 3,9, 20,0, 0,06, 1,26. Для I найдена ф. гр. *P*4 /*nmm*. 2 атома Bi занимают положения 2 (*c*): 0,$^1/_2$, *z*; $^1/_2$,0, $\bar{z}$ По мнению автора, общее расположение атомов аналогично структуре BiOCl, где ионы Cl замещены органич. анионами; группы COOH ориентированы в направлении слоев $Bi_2O_2^{2+}$. Предложена вероятная структура. Г. Г.



60858. Кристаллическая структура N, N'- диацетилгексаметилендиамина. Бейли (The crystatl structure of *N* : *N'*-diacetylhexamethylenediamine. Bailey M.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 9, 575—578 (англ.)

Определена кристаллич. структура *N,N'*-диацетилгексаметилендиамина $C_{10}H_{20}O_2N_2$ (I) с целью изучения прежде всего межмолекулярных водородных связей. I образует бесцветные триклинные кристаллы, сплющенные по (100) и вытянутые вдоль [001]. Параметры решетки: *a* 12,35, *b* 5,44, *c* 4,93 А, α 116° 37', β 99° 04', γ 94°18', $\rho_{(изм.)}$ 1,14, $\rho_{(рент.)}$1,154, *n* = 1, ф. гр. *P* $\bar{1}$. Предварительная структура получена из молекулярной трансформации (Knott G., Proc Phys. Soc., 1940, 52, 229) центросимметричной молекулы, с помощью которой определены знаки 70 из 99 наблюдаемых отражений (*h*0*l*), и знаки 44 из 119 наблюдаемых отражений (*hk*0). Структура уточнена построением проекций Фурье и дифференциальных синтезов (010) и (001). Цепи молекул расположены примерно в плоскости (210) и связаны в направлении оси *c* водородными связями между атомами N и O соседних молекул; длина связи 2,88 А. Гексаметиленовая цепь и ацетиламиновые группы плоские, угол между нормалями к этим плоскостям составляет 11° 28'. Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле приведены на рисунке. Нормали к плоскостям, содержащим ацетиламиновые группы, образуют углы 89° 11' с осью *c* и 88° 29' с направлением водородной связи $N_{(6)}\cdots O_{(7)}$, т. е. соседние молекулы, связанные водородными связями, почти копланарны. Г. Г.

60859. Методы уточнения при рентгенографическом определении структуры молекул органических соединений. Бертинотти, Джакомелло, Ликуори (Metodi di affinamento nella determinazione della struttura molecolare dei composti organici mediante diffrazione dei raggi X. Bertinotti Floriana, Giacomello Giordano, Liquori Alfonso M.), Ricerca scient., 1954, **24**, № 3, 534—559 (итал.; рез англ.)

Методы точного определения строения молекул проиллюстрированы на примере *n*-аминосалициловой к-ты (РЖХим, 1955, 36750). Э. Г.

60860. Рентгенограммы фенолов. Хофер, Пиблс (X-ray diffraction patterns of phenols. Hofer L. J.E., Peebles W. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1852—1856 (англ.)

Рентгенографически (λ Fe-K^α) исследован 51 фенол. Приведены данные по расчету порошкограмм. В. Г.

60861. Рентгенографическое исследование под малым углом полиморфных форм синтетических α, β- и α,α'-кефалинов и α,β-лецитинов. Финеан, Миллингтон (Low-angle X-ray diffraction study of the polymorphic forms of synthetic α : β and α : α'-kephalins and α : β-lecithins. Finean J. B., Millington P. F.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 1008—1015 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование под малым углом рассеяния трех гомологов ряда фосфолипоидов. Установлено существование трех полиморфных форм. Расстояние между слоями в этих соединениях заметно уменьшается (обычно хорошо выраженными ступенями) с повышением т-ры. Сделана попытка объяснения этих изменений наклоном длинно-цепочных молекул внутри слоев в результате изменения соотношения между межмолекулярной ван-дер-ваальсовской и ионной силами. В. Г.

60862. Рентгенограммы нескольких производных гуанидина. Буркардт (X-ray diffraction patterns of some guanidine derivatives. Burkardt Lohr A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 323—324(англ.)

Приведены данные для рентгенограмм 15-ти производных гуанидина. В. Г.

60863. Структура $N(CH_3)_4J_9$. Джеймс, Хач, Френч, Рандл (The structure of tetramethylammonium enneaiodide. James William J., Hach R. J., French Dexter, Rundle R. E.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 814—818 (англ.)

Проведено полное рентгеноструктурное исследование $N(CH_3)_4J_9$ с целью определения структуры иона J_9^-. $N(CH_3)_4J_9$ образует моноклинные кристаллы, неустойчивые на воздухе. Параметры решетки: *a* 11,60, *b* 15,10, *c* 13,18 А, β 95° 25', *n* = 4, ф. гр. *P* 2_1 /*n*. Исследование структуры проведено методом проекций Паттерсона и Фурье с определением знаков по методу неравенств (Grison E., Acta crystallogr., 1951, 4, 489) и с помощью статистич. метода. Для уточнения структуры применен метод разностных синтезов (0*kl*) и (*hk*0). Структура состоит из ионов J_5^-, имеющих V-образную форму и расположенных слоями на расстоянии 9,1А. Ионы $N(CH_3)_4^+$ находятся между этими слоями. Каждый ион окружен шестью молекулами J_2. Расстояния J — J в молекуле J_2 равны 2,67, в ионе J_5^- 2,90, 2,91, 3,18 и 3,24 А. Расстояния от атома $J_{(1)}$ иона J_5^- до двух соседних молекул J_2 равны соответственно 3,24 и 3,43 А. Первое из этих расстояний равно одному из межатомных расстояний в ионе J_5, так что можно допустить также наличие ионов J_7^-. Во всех случаях, когда ион J^- взаимодействует более, чем с одной молекулой J_2, связи образуются под прямыми углами. Повидимому, в образовании полииодидных ионов принимают участие *p*-орбиты, а не 5*d*-орбиты. Этим эти связи отличаются от связей в смешанных полигалогенидах. Е. Ш.

60864. Рентгенографический анализ водородной связи в структуре дигидрата щавелевой кислоты.

Прингл (X-ray analysis of hydrogen bonding in the structure of oxalic acid dihydrate. Pringle G. E.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 11, 716—720 (англ.)

$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ исследовался неоднократно не только рентгенографически (Zachariasen W. H., Z. Kristallogr., 1934, 89, 442; Robertson J. M., Woodward I., J. Chem. Soc., 1936, 1817), но и с помощью протонного резонанса (Richards R. E., Smith J. A. S., Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 1261; РЖХим, 1955, 156). Однако оставалось спорным, имеет ли место истинная гидратная структура или образование более или менее симметричного оксониевого иона. Эксперим. исследование проводилось с максим. тщательностью и точностью. Интенсивности отражений зоны $h0l$ регистрировались с помощью рентгеновского диффрактометра с Г.—М.-счетчиком (излучение Cu-K_α). Промерено несколько кристаллов различной формы, причем разброс в измерении сильных отражений не превышал 2%. Для уменьшения экстинкции кристаллы на короткое время погружались в жидкий азот. Средняя квадратичная ошибка в измерении F_{h0l} не превышала 2,5%. Координаты атомов определялись по проекции $\rho(010)$. Соответствующий ряд содержал 83 значащих члена. С целью локализации атомов H был построен разностный ряд. Ошибка в определении положения атомов H не превышала 0,2А. Координаты атомов: C x —0,0454, z 0,0514; $O_{(1)}$ 0,0852; 0,1492; $O_{(2)}$ —0,2187, 0,0373; $(H_2)O$ —0,4533; 0,1793; $H_{(1)}$ 0,010; 0,210; $H_{(2)}$ —0,1255; 0,3355, $H_{(3)}$ 0,048; 0,383. Полученная картина, а также данные спектроскопич. исследования (РЖХим, 1956, 46145) показывают, что ион H_3O^+ не образуется. Опытное число электронов в максимумах и сравнение этих величин с рассчитанными для предполагаемых моделей подтверждают преимущество структуры с водородной связью — O — H .. O между гидроксилом H_2O и кислородом карбоксильной группы. Т. Х.

60865. Кристаллическая структура серной кислоты. Паскар (Structure cristalline de l'acide sulfurique. Pascard Roger), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2162—2164 (франц.)

Проведено низкотемпературное рентгеноструктурное исследование кристаллич. H_2SO_4. Рентгенгониометрич. развертки ($h0l$) и ($hk0$) от тонких моноклинных игл состава, близкого к стехиометрическому, снимались в камере Вейссенберга на излучении Cu-K_α. Для предохранения от гидратации кристаллы при рентгеносъемке находились в токе N_2 при —160°. Параметры решетки: a 8,54, b 4,70, c 8,14 А, β 111° 25′, n=4, ф. гр. Aa или $A2/a$. Координаты атомов, определенные построением функции Паттерсона и уточненные построением проекций Фурье по ($h0l$) и ($hk0$), следующие: S (0;0,072;0); $O_{(1)}$(0,137, 0,275, —0,017); $O_{(2)}$(—0,092, —0,082, —0,155); $O_{(3)}$ (—0,140, 0,273, —0); $O_{(4)}$ (0,058, —0,082, 0,163). Межатомные расстояния (в А): S — $O_{(1)}$ 1,55; S — $O_{(2)}$ 1,42; S — $O_{(3)}$ 1,52; S — $O_{(4)}$ 1,43; $O_{(1)}$— $O_{(4)}$ 2,64; $O_{(3)}$ — $O_{(2)}$ 2,87. Два последних расстояния малы вследствие образования водородной связи. Структура состоит из слоев тетраэдров SO_4, соединенных водородной связью. И. П.

60866. Кристаллическая структура фенилпропиоловой кислоты. Роллетт (The crystal structure of phenyl-propiolic acid. Rollett J. S.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 8, 487—494 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование $C_6H_5C \equiv CCOOH$. Кристаллы при комнатной т-ре ромбич.; параметры решетки: a 5,113±0,010 b 15,022±0,015, c 9,963±±0,015 А, ρ (эксп.) 1,27, ρ (рент.) 1,26, n = 4, ф. гр. $Pnnm$. Показатели преломления. n_p 1,615±0,005, n_m 1,730±0,005, n_g 1,750±0,005. Съемки проводились методами вращения и рентгенгониометра вокруг координатных осей. Предварительная структура выдвинута на основе оптич. и кристаллографич. данных, проверена методом проб (R = 0,27) и подтверждена расчетом ряда $F^2(0hl)$. Координаты атомов уточнены по проекции ряда $F(0hl)$ и разностной проекции Фурье (F_0—F_i). Фактор достоверности R = 0,186 с учетом предполагаемых положений атомов H. Установлено, что структура при комнатной т-ре имеет неупорядоченный характер. Между +15 и —110° осуществляется переход к упорядоченной структуре с симметрией $P2_1/n$, причем моноклинная ось b близка или совпадает с ромбич. осью b. Средние значения координат z отличаются для двух т-р. Координаты атомов и межатомные расстояния определены для неупорядоченной структуры. Межатомные расстояния: $C_{(1)}$ — $C_{(7)}$, 1,447, $C_{(7)}$— $C_{(8)}$, 1,202, $C_{(8)}$ — $C_{(9)}$, 1,396, $O_{(1)}$ — $O_{(2)}$ 2,60А. Молекула $C_6H_5C \equiv \equiv CCOOH$ плоская в пределах ошибки опыта. Неупорядоченность кристаллич. структуры помешала точному определению длины связи C — O, но близость структуры к структуре α-модификации безводн. щавелевой к-ты (Cox E. G. и др., J. Chem. Soc., 1952, 4854) позволяет принять длины связей C — O равными 1,19 и 1,29 А. Размеры ацетиленовой цепи молекулы и фенильной группы соответствуют литературным данным. Молекулы образуют димеры, соединенные водородными связями длиной 2,60 А, т. е. более сильными, чем в структуре α - $(COOH)_2$, где длина водородной связи 2,71 А. Димеры плотно упаковываются в колонки, параллельные оси a с центрами на линиях $y = 1/2$, z = = 0 и y = 0, $z = 1/2$. Наименьшие расстояния между колонками: C — O 3,53, C — C 3,59 А. Л. Ш.

60867. Конфигурации тиглиновой и ангеликовой кислот: рентгенографическое определение. Порт, Робертсон (Configurations of tiglic and angelic acids: an X-ray determination. Porte A. L., Robertson J. Monteath), Nature, 1955, **176**, № 4493, 1116—1117 (англ.)

Тиглиновая к-та $C_5H_8O_2$ образует триклинные кристаллы. Параметры решетки: a 7,70, b 5,23, c 7,42 А, α 96°, β 87,7°, γ74, 5°, n = 2, ф. гр. $P\bar{1}$. Для определения структуры применен метод трансформации Фурье с проекцией вдоль оси b и с привлечением метода последовательных приближений. Показано, что тиглиновая к-та имеет *транс*-конфигурацию (*цис*-метил) $CH_3 — CH = C$-(CH_3) — COOH. Молекулы образуют центросимметричные димеры благодаря водородным связям между COOH-группами. Молекулы, повидимому, являются плоскими. Длины связей и углы между ними имеют значения, обычные для подобных соединений. Предварительное структурное исследование ангеликовой к-ты подтвердило предположение о ее *цис*-конфигурации. Е. Ш.

60868. Исследование структуры и механических свойств некоторых оксидных ферромагнетиков (оксиферов). Ерастова А. П., Сахов В. Б. Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 104—112

60869. Рентгенографическое изучение процесса термообработки пекового и нефтяного кокса. Кеслер, Вечержикова (Studium kalcinace smolného a petrolejového koksu pomocí X-paprsků. Kessler F. M., Večeříková V.), Paliva, 1954, **34**, № 6, 154—162 (чеш.)

Проведены рентгенографич. исследования, хим. элементарный и технич. анализы и измерение электрич. сопротивления двух образцов кокса из пека (I и II), нефтяного кокса (III) и полукокса из пека (IV) до и после термообработки при т-ре 1300—1380° в ретортах типа Гловера — Веста. Рентгенограммы полу-

чены методом порошка на излучении Cu-K_α. Для определения радиусов диффузных интерференционных линий на рентгенограммах применялся прием, описанный ранее (РЖХим, 1955, 8209). Структура всех образцов кокса двумерна; графитовые плоскости ориентированы беспорядочно. Порошкограммы образцов различаются по интенсивности и ширине линий. Термич. обработка приводит к уменьшению диффузности линий, особенно линии (004). По ширине линий на порошкограммах определено, что размеры зерен кокса после термич. обработки увеличиваются. Признаком обожженного кокса авторы считают содержание H ∼ ∼0,15% независимо от его первоначального содержания (∼0,3—0,5% в случае I и II и 4% в случае III). С уменьшением содержания H после термич. обработки электрич. сопротивление значительно падает. Авторы считают, что при технологич. процессе обжига целесообразно применять образцы кокса, т-ра получения которых не превышала 700°, чтобы содержание H не было меньше 0,5%. Отмечена связь между размерами зерен, в исходном и обожженном образцах кокса и содержанием в них воды, летучих в-в и золы. В. С.

60870. Рентгеновские порошкограммы для идентификации минералов. I. Природные элементы и сульфиды. Нёйман, Хейер (X-ray powder patterns for mineral identification. I. Native elements and sulphides. Neumann Henrich, Heier Knut. Avhandl. utg. Norske vid. akad. Oslo I. Mat.-Naturvid. Kl., 1955, № 2, 12 p. ill.) (англ.)

60871. Структуры минералов групп деклуазита и аделита. II. Пиробелонит. III. Бракебушит. Доналдсон, Барнс (The structures of the minerals of the descloizite and adelite groups: II.—Pyrobelonite. III.—Brackebuschite. Donalsdson D. M., Barnes W. H.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7-8, 580—595, 597—613 (англ.)

II. Исследованы кристаллы пиробелонита ($PbMn(VO_4)(OH)$) из Лангбара (Швеция), размером: 200 × × 50 × 40μ и 88 × 50 × 50μ. Минерал ромбич., *a* 7,66$_3$, *b* 6,19$_1$, *c* 9,52$_2$A, $\rho_{(выч)}$5,79, $\rho_{(изм.)}$5,58, $n = 4$, ф. гр. *Pnma*. Данные для структурного анализа получены из прецессионных рентгенограмм и вейссенбергограмм (λ Mo-K_α). Координаты атомов определены с помощью двумерных синтезов Паттерсона, Фурье и разностных синтезов. Координация атомов O вокруг атома V тетраэдрич. с расстояниями V — O 1,83; 1,62; 1,77(2) A. Расстояния O — O в этом тетраэдре 2,72—2,99 A. Координация атомов O вокруг атома Mn — тетрагональная дипирамида, расстояния Mn — O: 2,04; 2,18; 2,22A; O — O 3,09 — 3,14 A. Атом Pb имеет 7 ближайших соседей O с расстояниями Pb — O 2,28—2,89 A. Наименьшее расстояния металл — металл: Pb—Pb 4,07; Mn —Mn 3,10; V — V 4,11; Pb — Mn 3,59; 3,62; Pb — V 3,47; 3,72; 3,79; Mn — V 3,51A. Сопоставления рентгенограммы пиробелонита и деклуазита. Основное различие структур этих минералов в положении атомов O.

III. Рентгенографически исследованы кристаллы бракебушита $Pb_2(Mn, Fe)(VO_4)_2 \cdot H_2O$ из Сиера де Кардоба размером 45 × 30 × 180 μ и 50 × 35 × 80 μ. Минерал моноклинный, *a* 7,68$_1$, *b* 6,15$_5$, *c* 8,88$_0$A, β 111°50′, $\rho_{(выч)}$6,11, $\rho_{(изм)}$6,05, $n=2$, ф. гр. $P2_1/m$. Методика структурного анализа та же, что и в сообщении II. Положение молекул воды не найдено. Атомы V окружены по тетраэдру атомами O. Расстояния V — O: $V_{(2)}$ — $O_{(1)}$ и $O_{(2)}$ 1,72; $V_{(2)}$ — $O_{(3)}$ 1,83; $V_{(2)}$ — $O_{(4)}$ 1,86; $V_{(1)}$—$O_{(5)}$ и $O_{(6)}$ 1,71; $V_{(1)}$—$O_{(7)}$ 1,80; $V_{(1)}$—O_8 1,90. Координация атомов O вокруг атома Mn—квадрат, расстояния Mn—O 1,88 и 2,00, O — O 2,73 и 2,75A. Плоскость квадрата наклонена на 50° к (010) около одной из диагоналей, квадраты образуют зигзаг вдоль *b*-оси. Возможно, что молекулы H_2O дополняют квадрат вокруг атома Mn до тетрагональной дипирамиды. Однако высказано сомнение по поводу присутствия H_2O в бракебушите вообще. Атом $Pb_{(1)}$ имеет 8 ближайших соседей O на расстояниях 2,54 — 2,95 при O — O 2,58 — 3,36; $Pb_{(2)}$ имеет 10 ближайших O на расстоянии 2,58—3,02 при O — O 2,75 A. Межатомные расстояния: Pb—Pb 4,18; 4,04; Mn—Pb 3,82; 3,84; Pb — V 3,48; 3,53; 3,75; 3,97; Mn — Mn 3,08; Mn — V 3,21; 3,51; V —V 4,30. Сравнение бракебушита с пиробелонитом показывает, что появление в последнем дополнительного кол-ва Mn приводит к увеличению *c*-оси от 8,26 для *c*/2 бракебушита до 9,52 для *c* пиробелонита. Хотя в некоторых структурных аспектах эти минералы сходны, они не являются изоструктурными. Сделан вывод, что бракебушит не может быть помещен в одну группу с деклуазитом и аделитом. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51330. Г. С.

60872. Кристаллическая структура мурдохита. Крайст, Кларк (The crystal structure of murdochite. Christ C. L., Clark Joan R.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9-10, 907—916 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры мурдохита Cu_6PbO_8. Использовались методы порошка и Вейссенберга (λ, Cu и Mo). Минерал имеет структуру типа NaCl с наличием вакантных мест. Сингония куб., *a* 9,210 A, $n = 4$, ф. гр. *Fm3m*. Проанализированы 2 варианта структуры: с упорядоченным (1) и неупорядоченным (2) распределением атомов Cu^{2+}. Меньшие значение факторов достоверности *R* для варианта 1 позволили прийти к окончательным координатам атомов в структуре: Pb в 4(*a*) 000; $O_{(1)}$ в 8 (*c*) $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$; O_2 в 24 (*e*) *x* 00, $x = {}^1/_4$, Cu в 24 (*d*) 0 $^1/_4$ $^1/_4$; вакантные места в 4 (*b*) $^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$. Указывается, что структура мурдохита является единственным примером октаэдрич. окружения атомов Cu^{2+}. В. Ф.-К.

60873. Об идентичности гартита с бомбицитом. Определение элементарной ячейки и пространственной группы. Сообщение II. Пеллиццер (Sulla identità della hartite con la bombiccite. Determinazione della cella elementare e del gruppo spaziale. Nota II. Pellizzer Renato), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **19**, № 3-4, 150—155 (итал.)

Рентгенографически (методом Вейссенберга) доказана идентичность природного и синтетич бомбицита (I), а также природного и синтетич. гартита (II), и идентичность I и II. Параметры решетки (близки для I и II): *a* 21,10, *b* 11,54, *c* 7,50 A, α 103°11, β 92°59′, γ 80°35′, $n = 4$, ф. гр. $P\bar{1}$. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 53743. В. Г.

60874. Изучение урановых минералов. XV. Шрёкингерит из Аргентины и Юта. Херлбут (Studies of uranium minerals (XV): Schroeckingerite from Argentina and Utah. Hurlbut Cornelius S., Jr), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11-12, 901-907 (англ.)

Исследованы кристаллы шрёкингерита $NaCa_3UO_2(CO_3)_3SO_4F \cdot 10H_2O$ (I). Кристаллы — прозрачные пластинки размером до 1,0 × 0,2 *мм*. Микроскопич. и гониометрич. исследования показали, что I — минерал ромбич., псевдогексагональный; установлено также, что кристаллы I образованы тончайшими пластинками, которые, накладываясь друг на друга строго по (001), разориентированы по азимуту примерно на 3°. Показатели преломления I: n_g 1,544, n_m 1,543, n_p 1,492 (Аргентина); n_g 1,538, n_m 1,537, n_p 1,490 (Юта), величины 2 *V* соответственно равны (—) 10° и (—) 18°. Образцы I исследованы рентгенографич. методами вращения и Вейссенберга (λ Cu; Ni-фильтр). Параметры решетки: *a* 9,69, *b* 16,83, *c* 14,26A, $n = 4$, ф. гр. (с учетом мор-

фологич. данных) *Cmmm*. В результате дегидратации над конц. H_2SO_4 кристаллы I, теряя $6H_2O$ на формульную единицу, становятся непрозрачными. Эти частично дегидратированные кристаллы (II) — гексагональные, с параметрами решетки: *a* 9,72, *c* 11,03А. По сравнению с I, образцы II имеют бо́льшие показатели преломления и уд. вес. После дегидратации кристаллы приобретают исходные оптич. свойства, но остаются непрозрачными. Сообщение XIV см. РЖХим, 1955, 42465. Ю. П.

60875. **Изучение урановых минералов. XVI. Продукт изменения янтинита. Фрондел, Куттитта** (Studies of uranium minerals (XVI): An alteration product of ianthinite. Frondel Judith W., Cuttitta Frank), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11-12, 1018—1020 (англ.)

Произведенное хим. исследование показало, что минерал имеет ф-лу $UO_3 \cdot 2H_2O$, уд. вес. 3,467. Вероятно, минерал является продуктом изменения янтинита, в котором U^{4+} полностью окислился до U^{6+}. Найденные оптич свойства близки к таковым для эпиянтинита, таким образом, исследуемый минерал может быть эпиянтинитом. Л. К.

60876. **Электронографическое исследование электролитически полированных поверхностей после катодного распыления. Ладаге** (Elektroneninterferenzen an elektrolytisch polierten Oberflächen nach Kathodenzerstäubung. Ladage A.), Z. Phys., 1956, **144**, № 4, 354—372 (нем.)

Описан электронограф, снабженный устройством для очистки металлич. поверхностей путем катодного распыления. Монокристаллы Cu, латуни, Fe и Zn исследовались электронографически как непосредственно после электролитич. полировки в H_3PO_4, так и после катодного распыления в Ar. При соприкосновении с воздухом на очищ. поверхности Cu сразу же возникает Cu_2O, а на плоскости раскола Zn — тонкая пленка ZnO. Поверхность β-латуни претерпевает различные изменения в зависимости от сорта полировальной жидкости. На очищ. Fe в результате действия воздуха возникает Fe_3O_4. Н. Ш.

60877. **О рассеянии медленных нейтронов вблизи брегговских углов. Шёландер** (On the scattering of slow neutrons by crystals near the Bragg angles. Sjölander Alf), Arkiv fys., 1954, **7**, № 4, 375—390 (англ.)

Выведены ф-лы диффузного теплового рассеяния нейтронов для куб. кристаллов. В Г.

60878. **О продукте обезвоживания основания Миллона $Hg_2NOH \cdot H_2O$. Вебер** (Über das Entwässerungsprodukt $Hg_2NOH \cdot H_2O$ der Millonschen Base. Weber R.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 5, 107—108 (нем.)

Основание Миллона $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$ (I) обезвоживается до $Hg_2NOH \cdot H_2O$ (II) при выдерживании в течение нескольких месяцев над NaOH в атмосфере NH_3. В отличие от кристаллизующихся в типе β-тридимита I и Hg_2NOH (РЖХим, 1954, 35586; 1955, 25988), II кристаллизуется, повидимому, в гексагональной сингонии с параметрами *a* 11,18₉ и *c* 10,70 А; однако возможно, что II имеет псевдогексагональную структуру α-тридимита; решетка II слоистая. Молекулы воды входят в кристаллич. решетки I и II и определяют их строение. И. Р.

60879. **Рентгенографические измерения плотности дислокации в некоторых отожженных и подвергнутых холодной обработке металлах. Вильямсон, Смолман** (Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. Williamson G. K., Smallman R. E.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 1, 34—46 (англ.)

60880. **К практической проверке точности метода измерений светопреломления веществ, заключенных в минералах, на столике Федорова. Калюжный В. А.**, Уч. зап. Львовск. ун-та, 1955, **35**, 187—193

Измерены показатели преломления минер. включений: эльпасолит *n*-1,373±0,003 по иммерсионному методу и 1,374 ± 0,003 на столике Федорова; сильвина *n*-1,490±±0,001, 1,488±0,003; криолита *n*=1,342±0,003 и 1,340±0,003. Измерен также показатель преломления газового пузырька; оказалось, что *n*=1,000+0,001(0,002). В хорошем согласии с табличными данными (*n* = 1,192) определен показатель преломления жидкой углекислоты, находящейся в топазе (*n* = 1,191±0,003). С. Б.

60881. **Поляризационный дихроизм, двупреломление и молекулярная ориентация в кристаллах гемоглобина. Перуц** (Polarization dichroism, form birefringence, and molecular orientation in crystalline haemoglobins. Perutz M. F.), Acta crystallogr., 1953, **6**, part 11-12, 859—864 (англ.)

Проведено измерение трех главных коэфф. абсорбции молекулы оксигемоглобина, используя кристаллы гемоглобина, в которых молекулы лежат в узлах решетки. Абсорбция измерялась путем сопоставления спектров кристаллов гемоглобинов со спектрами их р-ров известной конц-ии. Полученные результаты использованы для определения ориентации молекул в двух кристаллич. формах гемоглобина человека (тетрагональной и моноклинной). Сравнение данных по дихроизму различных производных гемоглобина показало, что окси-, карбокси- и метагемоглобины и продукты соединения последнего с азидами и имидазолами имеют аналогичный по форме «абсорбционный» эллипсоид с осевым отношением 2,6. Г. Б.

60882. **О некоторых явлениях, наблюдаемых на поверхности вольфрамового монокристалла в электронном микроскопе-проекторе в присутствии газов. Рогинский С. З., Третьяков И. И.**, Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 112—114

Изучалось влияние O_2, H_2 и He, вводившихся в колбу электронного микроскопа-проектора, на получающиеся в нем изображения тонких W-острий. Острия очищались нагреванием до 2500° К при давл. $\sim 10^{-10}$ *мм* рт. ст. O_2 и H_2 напускались в прибор разбиванием запаянных капилляров с этими газами. До давл. $5 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст. наблюдалось уменьшение интенсивности испускания электронов. При бо́льших давлениях (до $5 \cdot 10^{-6}$) на экране появлялись круглые светлые пятна, время существования которых варьировало от 0,1 до десятков секунд. Высказано предположение, что появление этих пятен связано с адсорбцией отдельных молекул газа. Не вводившийся в систему через нагретую стеклянную стенку, не дал указанных эффектов. И. Т.

60883. **К вопросу о поляризации ионного смещения в сложных ионных кристаллах. Глауберман А. Е.**, Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, вип. 5, часть 2, 71—73

Построена строгая схема вычислений для определения поляризации ионного смещения в ионных кристаллах произвольной структуры с любым числом сортов ионов. Компоненты тензора поляризуемости α_{ik}^{γ} ионов каждого сорта (γ) в общем случае зависят от компонент векторов эффективных полей E^{γ}, действующих на ионы. Хорошим приближением является приравнивание всех компонент E^{γ} друг другу. Лишь в этом приближении α_{ik}^{γ} имеют постоянные значения. Ш. К.

60884. **Замечание о сетчатом приближении в металлах. Райчаудхури** (Note on the network approximation in metals. Raychaudhuri Amalkumar), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 5, 439—441 (англ.)

Исследована чувствительность сетчатого приближения, впервые примененного к металлам Кулсоном (РЖХим, 1955, 13369), по отношению к виду потенциала поля, в котором движутся электроны металла. Исследуемым методом рассмотрено движение электронов в поле, относительно которого предполагается не то, что оно постоянно вдоль кристаллографич. осей (как это делал Кулсон), а лишь то, что оно обладает периодичностью простой куб. решетки. В той области энергетич. спектра электрона, в которой выводы Кулсона совпадали с выводами метода сильно связанных электронов, рассматриваемое обобщение не изменяет форму дисперсионного закона. Исследуемый метод, повидимому, приложим и к задаче о движении электронов в металле с примесью. Ш. К.

60885. **Как сказывается на коэффициентах уравнения энергии решетки скопление одноименных ионов на поверхности нейтральной ионной решетки? I. Общий обзор**. Эмерслебен (Wie wirkt sich eine Häufung gleichnamiger Ionen an der Oberfläche neutraler Ionengitter auf die Koeffizienten der Gitterenergieentwicklung aus? Teil I. Allgemeine übersicht. Emersleben Otto), Z. phys. Chem., 1955, **204**, № 1-2, 121—130 (нем.)

В решетке NaCl положительно и отрицательно заряженные ионы распределены равномерно и в объеме кубика и в элементах геометрич. ограничения (плоскости, ребра и углы). Это —«равномерно-нейтральная» решетка. Электростатич. составляющая энергии решетки нейтр. кубика с n парами ионов на ребро выражается ур-нием (Z. phys. Chem., 1952, **199**, 170; Z. Elektrochem., 1952, **56**, 305—308) $\bar{\Phi}_{NaCl} = -(e^2/a)(b_3n^3 - b_2n^2 - b_1n - b_0 + r(n))$ (1), где $\pm e$ — заряды ионов; b_k — положительная константа уд. энергий: объема ($k = 3$), плоскостей ($k = 2$), ребер ($k = 1$) и углов ($k = 0$); $r(n)$ — остаточный член, который при $n \to \infty$ стремится к нулю. Для NaCl константа $b_3 = 4A_{NaCl}$, где A_{NaCl} — константа Маделунга данной решетки. В элементах ограничения решетки типа CsCl обнаруживаются или только положительно заряженные или только отрицательно заряженные ионы, хотя в целом кубик остается нейтральным. Поэтому решетка CsCl не является «равномерно-нейтральной». Для таких ионных кристаллов $\bar{\Phi}_{CsCl} = -(e^2/a)(b_3n^3 + b_2n^2 + \ldots)$ (2). b_3 в ур-нии (2) определяется не только константой Маделунга. На основе ранее выведенных соотношений (O. Emersleben, Z. angew. Math. Mechan., 1950, **30**, 252; Jber. dtsch. Math. Ver., 1952, **56**, 2) показано, что в ур-нии энергии решетки CsCl пропорциональный объему член b_3n^3 содержит как часть энергии, обусловленную объемом (от нейтр. решетки) и определяемую константой Маделунга, так и часть энергии, обусловленную наличием одноименно заряженной плоскости. Подчеркивается, что такой подход является дальнейшим шагом по пути изображения энергии решетки нейтр. ионного кристалла конечных размеров аддитивным сложением энергий объема, плоскостей, ребер и углов. При наличии элементов ограничения (плоскостей или ребер), заполненных исключительно (или преимущественно) одноименными ионами, необходимо учитывать фактор $\vartheta < 1$, величина которого зависит от того, насколько эти одноименные заряды нейтрализуются противоположно заряженными ионами, находящимися не в объеме решетки. В. В.

60886. **О поверхностной энергии монокристаллов систем хлористый натрий — хлористый калий и хлористый калий —бромистый калий.** Савинцев П. А., Куцепаленко В. В. Тр. Сибирск. физ-техн. ин-та при Томском ун-те, 1955, вып 34, 170—177

Методом взаимного шлифования измерены поверхностные энергии σ монокристаллов системы KCl — NaCl (I) и системы KCl — KBr (II). σ I измерены также методом сверления. σ монокристалла KCl уменьшается с увеличением в нем конц-ии NaCl, σ NaCl уменьшается с увеличением конц-ий KCl. Аналогичная зависимость имеет место в II. Здесь σ обладает минимумом при составе: 30 мол. % KBr, 70 мол %. KCl. Примесь NaCl уменьшает σ KCl сильнее, чем примесь KBr. Ш. К.

60887. **О тепловом расширении как функции степени упорядочения атомов в бинарных сплавах.** Хови (On the thermal expansion as a function of the degree of order of atoms in binary alloys. Hovi Väinö), Turun yliopiston julkaisuja, 1955, **A18**, № 1, 14 S (англ.)

60888. **Экспериментальное исследование влияния концентраций вакантных узлов и F-центров на неустановившийся крип в монокристаллах хлорида натрия.** Лад, Мец (An experimental investigation of the effect of vacancy and F-centre concentrations on the transient creep of sodium chloride single crystals Lad R. A., Metz F. I.), J. Mech. and Phys. Solids, 1955, **4**, № 1, 28—37 (англ.)

Измерен крип монокристаллов NaCl под нагрузкой 1200 *г/мм*² при комнатной т-ре. Исследованы образцы: 1) отожженные, 2) рентгенизованные (50-*кв*) и 3) закаленные от т-р 150—700°. Во всех случаях деформация крипа растет со временем t по логарифмич. закону $a\ln t + b$ (a и b — постоянные). В процессе рентгенизации образцы сначала размягчаются, а затем упрочняются так, что a и b проходят через максимум. Это явление можно объяснить на основе изменения конц-ии и распределения вакантных узлов вблизи дислокаций с учетом образования F-центров Простая зависимость a и b от т-ры образца перед закалкой свидетельствует о том, что скорость крипа также связана простой зависимостью с числом вакантных узлов. Ш. К.

60889. **Взаимодействие между дислокациями и междуузельными атомами в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой.** Кочардт, Шок, Видерзих (Interaction between dislocations and interstitial atoms in body-centered cubic metals. Cochardt A. W., Schoek G., Wiedersich H.), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 533—537 (англ.; рез. франц, нем.)

60890. **Состояние беспорядка и процессы переноса в ионных кристаллах.** Хауффе, Ильшнер (Über Fehlordnungszustände und Transportvorgänge in Ionenkristallen. Hauffe K., Ilschner B.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 7, 467—477 (нем.)

Рассмотрены некоторые свойства дефектов решетки ионных кристаллов, особенно их застревание на поверхностях раздела фаз. Эти поверхности являются источником «химических» дефектов решетки, которые образуются в результате взаимодействия кристалла с соседними фазами и влекут за собой отклонение кристалла от стехиометрии. Для ионов и электронов на границах фаз устанавливаются независимые равновесия. Поэтому ионные и электронные дефекты образуются в различных по числу зарядов кол-вах и на границах фаз возникают слои объемного заряда. Конц-ия дефектов убывает по мере удаления от границ фаз. Анализ процесса переноса дефектов для общего случая одновременного действия градиентов конц-ии и потенциала в слое объемного заряда приводит к сложным дифференциальным ур-ниям. Выведены ур-ния для случаев амбиполярной диффузии и диффузии с участием электрич. поля. В качестве примера рассмотрена диффузия дефектов при образовании слоя ZnO на Zn. А. Х.

60891. **Влияние упорядочения на прочность Cu_3Au.** Ардли (On the effect of ordering upon the strength of Cu_3Au. Ardley G. W.), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 525—532 (англ.; рез. франц., нем.)

60892. Структура поверхности электрополированного цинка. Х ь ю м (A surface structure observed on electrolytically polished zinc. H u l m e K. F.), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 572—578 (англ.; рез. франц., нем.)

60893. Теория образования дефектов решетки при пластической деформации. Б ё р е н (Theory of the formation of lattice defects during plastic strain. B e u r e n H. G., v a n), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 519—524 (англ.; рез. франц., нем.)

60894. К теории эффекта Киркендалла. З е й ц (On the theory of the Kirkendall effect. S e i t z F r e d e r i c k), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 8, 679—685 (англ.)

Обсуждается проблема определения природы дефектов, ответственных за диффузию в металлах. Эффект Киркендалла является указанием на то, что этими дефектами являются либо атомные вакансии, либо междуузельные атомы. Показано, что не существует еще эксперим. метода, который позволил бы судить о том, какие именно дефекты преобладают в том или ином случае. Предложенный Шокли (РЖХим, 1955, 13491) метод использования температурного градиента несостоятелен. Ш. К.

60895. Коэффициент диффузии водорода в никеле. Х и л л, Д ж о н с о н (The diffusivity of hydrogen in nickel. H i l l M. L., J o h n s o n E. W.), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 566—571 (англ.; рез. франц., нем.)

60896. Влияние тонких промежуточных слоев на взаимную диффузию в пáрах медь — никель. М е х т а, А к с о н (The influence of thin intermediate layers on interdiffusion in copper-nickel couples. M e h t a M. L., A x o n H. J.), Acta metallurgica, 1955, **3**, № 6, 538—541 (англ.; рез. франц., нем.)

60897. Механизм уплотнения во время спекания металлических частиц. К у ч и н с к и й (The mechanism of densification during sintering of metallic particles. K u c z y n s k i G. C.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 1, 58—61 (англ.; рез. франц., нем.)

60898. Изучение констант упругости белого олова по диффузным рентгеновским рефлексам. П р а с а д, В у с т е р (The study of the elastic constants of white tin by diffuse X-ray reflexion. P r a s a d S. C., W o o s t e r W. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 682—686 (англ.)

60899. Коэффициент диффузии водорода в железе. С т р о с с, Т о м п к и н с (The diffusion coefficient of hydrogen in iron. S t r o s s T. M., T o m p k i n s F. C.), J. Chem. Soc., 1956, Febr. 230—234 (англ.)

Коэффициент диффузии D водорода в Fe в интервале т-р 150—900° определяли путем измерений скоростей выделения H_2 в вакуум из Fe-цилиндра, насыщ. водородом при 800° и 1 *ат*. (Ни т-ра насыщения, ни конц-ия водорода в Fe не влияют на измеренное значение D при данной т-ре обезгаживания). Найдено $D = (5{,}31 \pm \pm 0{,}50) \cdot 10^{-2} \exp[(-3050 \pm 100$ *кал*$)/PT]$ *см²мин⁻¹*. Адсорбция H_2 или N_2, а также окисление выходной поверхности Fe или ее многократное окисление и восстановление не влияют на скорость выделения H_2 сравнительно с чистой поверхностью. Сделан вывод, что измеренная скорость выделения H_2 определяется скоростью диффузии водорода в объеме Fe, а не какими-либо процессами на поверхности раздела Fe/вакуум. Значения D энергии активации и D_0, вычисленные из литературных данных по скорости проникновения H_2 через Fe, совпадают с найденными в настоящей работе. Сделан вывод, что скорость проникновения не зависит от возможных процессов на границах раздела между газовой фазой и входной и выходной поверхностями Fe. А. Х.

60900. Тепловое расширение бромида калия в интервале от температуры жидкого воздуха до 300°. С р и н и в а с а н (Thermal expansion of potassium bromide from liquid air temperature to 300°C S r i n i v a s a n R.) J. Indian Inst. Sci., 1956, **38**, № 1, A20—A22 (англ.)

В интервале от —160 до +300° термич. коэфф. линейного расширения KJ описывается ур-нием $\alpha = 37{,}62 \cdot 10^{-6} + 4{,}1 \cdot 10^{-8}\, t°C$ Значения α для 59 и 104° совпадают с рентгенографич. данными по коэфф расширения элементарной ячейки (Connel, Martin, Acta crystallogr., 1951, 4, 76). Постоянная Грюнайзена уменьшается с понижением т-ры. А. Х.

60901. Характеристики деформации гафния. Э п п е л с х е й м е р, Г у л д (Deformation characteristics of hafnium. E p p e l s h e i m e r D. S., G o u l d D. S.), Nature, 1956, **177**, № 4501, 241—242 (англ.)

60902. Спектр комбинационного рассеяния бромида цезия. Н а р а я н а н (Raman spectrum of cesium bromide. N a r a y a n a n P. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 6, 303—308 (англ.)

Линии в спектре комб. расс. CsBr расположены очень близко к линии возбуждения (λ 2537А). Удалось наблюдать линии с частотами 79, 104, 135, 155 и 190 *см⁻¹*. Есть указания на наличие линий в областях 190—220 *см⁻¹* и 30—50 *см⁻¹*. В результате расчета, произведенного по ф-ле Раманатана (Ramanathan K. G., Proc. Indian Acad Sci., 1947, **26**, 500) для 7 нормальных колебаний решетки кристалла CsBr получены следующие значения частот (*см⁻¹*): 82(ν_1), 78(ν_2), 68(ν_3), 58(ν_4), 54(ν_5), 45(ν_6), 26(ν_7). Основные колебания решетки CsBr в спектре комб. расс неактивны. Обнаруженные частоты интерпретированы, как обертоны и составные частоты: 79 (ν_2, $\nu_5 + \nu_7$), 107($2\nu_5$), 135($2\nu_3$), 155($2\nu_2$), 190($2\nu_1$). И. Д.

60903. Оптические свойства твердых тел. Р о з е н с т о к (On the optical properties of solids R o s e n s t o c k H e r b e r t B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2415—2421 (англ.)

Предложена теория 1-го порядка, в которой условие цикличности Борна — Кармана заменяется ур-ниями движения для краевых атомов. В случае 3-мерной модели теория нулевого порядка приводит к выводу, что спектр кристалла должен состоять из $3n - 3$ резких линий (n — число атомов в ячейке). В теории 1-го порядка частоты 3-мерной модели в явном виде не вычисляются, но показано, что каждая резкая линия несколько уширяется. Кроме того, возникает краевой эффект в распределении интенсивности в спектре поглощения: квадрат матричного элемента дипольного момента сохраняет постоянное значение для частот, расположенных по одну сторону от ω_c и быстро возрастает или убывает по другую сторону от ω_c (ω_c — частота в вершине куба). М. К.

60904. Спектры поглощения естественных и облученных алмазов. К л а р к, Д и т ч б е р н, Д а й е р (The absorption spectra of natural and irradiated diamonds. C l a r k C. D., D i t c h b u r n R. W., D y e r H. B.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1198, 363—381 (англ.)

Спектры поглощения 52 естественных алмазов измерены при 80 и 290° К. В алмазах типа I имеются два вида центров поглощения (A и B), отсутствующих в алмазах типа II. Ширина и высота линий, обусловленных A-центрами, сильно зависят от т-ры, тогда как линии группы B весьма резки даже при комнатной т-ре. Исследованы различия ИК-спектров поглощения алмазов типа II*b* и II*в* и рассмотрены принципы классификации алмазов. Исследовано поглощение алмазов, облученных электронами, нейтронами и γ-лучами. Общий характер измерений спектра одинаков для всех видов

излучения, но ширина и положение новых линий сильно колеблются. Облученные электронами алмазы типа II*a* обнаруживают линии поглощения, отсутствующие в облученных алмазах типа I. Наблюдается аналогия между одной из групп линий естественного алмаза типа I и группой линий, создаваемых облучением в алмазах обоих типов. В общем, облучение создает группы линий, аналогичные группам *A* и *B* в естественных алмазах. Сделан вывод, что эти группы в облученных алмазах связаны с *A*- и *B*-центрами в необлученных алмазах. Сплошное поглощение, создаваемое нейтронами, приписано сильному разупорядочению решетки с образованием областей аморфного углерода или графита. А. Х.

60905. Оптические свойства антимонида индия в спектральной области 20—200 μ. Йосинага, Этьен (Optical properties of indium antimonide in the region from 20 to 200 microns. Yoshinaga Hiroshi, Oetjen Robert A.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 2, 526—531 (англ.)

В области 20—200 μ измерены коэфф. отражения *R* и пропускание *T* кристаллов InSb *n*-типа. На кривой *R* имеется острый максимум при 54,6 μ, которому соответствует глубокий минимум *T*, обусловленный колебаниями решетки. Слабый минимум *T* при 28,3 μ обусловлен обертоном этих колебаний. На кривой *R* имеется второй широкий пик в длинноволновой области. Минимум *R* между этими двумя пиками смещается от 160 к 72 μ при возрастании т-ры от —35 до +130°, а *R* в максимуме широкого пика увеличивается с т-рой, достигая 80% при 100°. Из *R* и *T* вычислены показатель преломления *n* и коэфф. поглощения *K*. С помощью теории свободных электронов из *n* и *K* вычислены конц-ия и подвижность последних, а затем *n*, *K* и *R* вычислены в области, где *T* не могло быть измерено. Вычисленные таким способом значения *R* хорошо согласуются с измеренными. Это показывает, что теория свободных электронов оправдывается для InSb, исключая область сильных колебаний решетки. А. Х.

60906. Тонкая структура основного рентгеновского K-спектра поглощения титана в некоторых диэлектрических материалах. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Бриль М. Н., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 5, 943—946

С помощью фокусирующего вакуумного спектрографа высокой разрешающей силы изучена тонкая структура рентгеновского *K*-края поглощения Ti в рутиле, бруките, анатазе, перовските, ильмените и металлич. Ti. Анализатор — кварц. Отражающие плоскости (1011). Радиус изгиба кристалла 2545 *мм*. Кристалл изгибался на четырех точках. Линейная дисперсия прибора 2,5 X/*мм* Режим 50 *ма*, 11 *кв*. Анод — Au. Плотность в-ва в поглотителях 6—13 *мг/см²*. Экспозиция 4—12 час. Обнаруженное экспериментально различие в тонкой структуре краев поглощения Ti в металле и соединениях интерпретируется на основе теоретич. представлений, развитых ранее (Баринский Р Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Докл. АН СССР, 1952, **83**, 199; Докл. АН СССР, 1952, **82**, 701). Э. В.

60907. Исследование глинистых минералов в инфракрасной области спектра. Шольце, Дитцель (Infrarotuntersuchungen an Tonmineralen. Scholze H., Dietzel A.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 21, 575 (нем.)

В продолжение исследования водн. силикатов (**РЖХим**, 1956, 53856) измерено пропускание каолинита (**I**) и монтмориллонита (**II**) в области 1—5 μ. **II** дает резкую полосу поглощения при 2,76 μ и широкую полосу при 2,95 μ, **I** дает едва намечающуюся полосу при 2,76μ и резкую полосу, разрешенную на два максимума при 2,71 и 2,76 μ. Полоса при 2,71 μ приписана группе Al — OH···O, расположенной на наружной стороне пакетов решетки **I** и имеющей слабо деформированную группу OH; полоса при 2,76 μ приписана группе Al — O...H...O (последний O из соседних тетраэдров SiO_4), расположенной внутри пакета решетки **I** или **II** и имеющей сильно деформированную группу OH. Полоса при 2,95 μ сильно зависит от степени высушивания препарата и приписана воде, адсорбированной на поверхности **I** или **II**. А. Х.

60908. Абсолютный выход люминесценции при γ-сцинтилляциях в кристалле нафталина с антраценом. Галанин М. Д., Гришин А. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 33—41

При помощи установки, проградуированной в абс. единицах, найдено, что абс. энергетич. выход люминесценции при γ-сцинтилляциях, вызванных комптоновскими электронами в кристалле нафталина с антраценом (1%), равен 0,7 ± 0,2 % На основе теории Биркса (Birks J. B., Proc. Phys. Soc., 1951, **64**, 874; Phys. Rev., 1952, **86**, 569) сделан вывод, что энергия, теряемая на возбуждение люминесценции, составляет определенную долю общей потери энергии на единице пути частицы, независимо от энергии последней. Рассмотрен возможный вклад различных процессов в возбуждение люминесценции. А. Х.

60909. Расчет энергетических уровней экситона в одноосном кристалле. Барьоль, Никитин, Зискинд (Calcul des niveaux d'énergie de liaison d'un exciton dans un cristal uniaxe. Barriol Jean, Nikitine Serge, Sieskind Manuel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 790—792 (франц.)

Вычислены энергетич. уровни «экситона Мотта» в одноосном кристалле с учетом анизотропии среды. Потенциал взаимодействия электрона и дырки в изотропной среде $-e^2/\varepsilon r$ заменяется потенциалом $U = -(e^2/\varepsilon r) \times \sqrt{(1+\lambda)/(1+\lambda\cos^2\theta)}$ (1), где $\lambda = (\varepsilon_0 - \varepsilon_e)/\varepsilon$, $\varepsilon = (\varepsilon_0 + \varepsilon_e)/2$, $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_0$, $\varepsilon_z = \varepsilon_e$. θ — угол между радиусом-вектором и осью кристалла *oz*. В предположении, что λ мало, (1) представляется в виде: $U = -(e^2/\varepsilon r)$-$(1 + (\lambda/2)\ \sin^2\theta)$. Считая $U' = -(e^2/\varepsilon r)(\lambda/2)\sin^2\theta$ малым возмущением и используя в качестве ψ-функций нулевого приближения водородоподобные функции, авторы находят поправки к энергиям квантовых состояний экситона, связанные с анизотропией кристалла. Приведен явный вид поправок для первых четырех уровней. Указано, что расчет может иметь значение при рассмотрении дихроизма экситонных спектров анизотропных кристаллов. М. Д.

60910. Выходы γ- и фотолюминесценции органических кристаллов. Чижикова З. А., Галанин М. Д., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 187—188

Исходя из совпадения спектров люминесценции при возбуждении γ- и УФ-лучами, авторы заключают, что энергетич. выход γ-люминесценции можно представить как $B_\gamma = \rho B_{\text{ф}}^{\text{кв}}$, где $B_{\text{ф}}^{\text{кв}}$ — абс. квантовый выход фотолюминесценции, а ρ — эффективность возбуждения, т. е. доля энергии, поглощаемой в в-ве, идущая на возбуждение молекул, эффективное для люминесценции. Величины B_γ, $B_{\text{ф}}^{\text{кв}}$ и ρ измерены для ряда в-в при возбуждении γ-лучами Co^{60} и линией 254 *мμ*. Для органич. кристаллов толана, стильбена, нафталина, терфенила и дибензила ρ колеблется от 0,9 до 1,2, т. е постоянна в пределах ошибок измерений. Для KJ - Tl ρ = 2,2, для NaJ - Tl ρ = 1,9. Различие ρ для органич. и щелочногалоидных кристаллов указывает на различие процессов возбуждения. А. Х.

60911. Катодолюминесценция. Гарлик (Cathodoluminescence. Garlick G. F. J.), Proc. IRE, 1955, **43**, № 12, 1907—1911, 1976 (англ.)

Дан критич. анализ следующих основных стадий процесса катодолюминесценции (КЛ) и рассмотрена их роль в современной теории КЛ: 1) попадание первичных электронов в фосфор и их упругое рассеяние, приводящее к потери части из них путем реэмиссии из поверхности фосфора; 2) неупругое рассеяние первичных электронов, приводящее к ионизации и образованию вторичных электронов. Каскадное соударение последних приводит к образованию плазмы вторичных электронов, скорости которых постепенно падают до тепловых. Некоторые из них эмитируют с поверхности фосфора; 3) излучательные и безизлучательные переходы вторичных электронов в исходные энергетич. состояния и выход свечения. Рассмотрено уменьшение выхода свечения в результате электронной бомбардировки. А. Х.

60912. Модуляция фотолюминесценции в неравномерно возбуждаемых фосфорах на основе ZnS. Х о л с т е д (Photoluminescent modulation in nonuniformly excited ZnS phosphors. H a l s t e d R. E.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1897 (англ.)

Порошкообразные фосфоры ZnS-(Ag,Cl), ZnS-(Cu,Al), ZnCdS (35, 50 и 85% Cd)-(Ag, Cl) и ZnSSe (20% Se)-(Cu, Cl) диспергировали в органич. пленке между плоскими электродами и возбуждали УФ-лучами через прозрачный электрод в области длин волн короче границы собственного поглощения (2537 A для первых двух фосфоров и 3650 A для остальных). При наложении на электроды переменного электрич. поля, параллельного падающему свету, наблюдается модуляция люминесценции, максимум которой имеет место при положительном заряде освещенной стороны пленки. Предложен механизм процесса. Возбуждение создает в тонком поверхностном слое электроны и дырки. Основной (подвижный) носитель перемещается в электрич. поле и рекомбинирует с носителем другого знака на центрах свечения. Если рекомбинация пропорциональна мгновенной плотности подвижных носителей в области ионизации, то наблюдается модуляция свечения. А. Х.

60913. Спектры возбуждения флуоресценции и квантовый выход органических кристаллов. Р а й т (Fluorescence excitation spectra and quantum efficiencies of organic crystals. W r i g h t G. T.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 10, 701—712 (англ.)

Измерена зависимость квантового выхода η кристаллов *n*-терфенила (**I**), *транс*-стильбена (**II**) и антрацена (**III**) от $\lambda_{(возб.)}$, а также исследованы их спектры возбуждения флуоресценции в области $\lambda \geqslant 2200$ A. Абс. значения η **I** и **II**, равные соответственно 0,52 и 0,65, при возбуждении λ 3460 и 3650 A, получены путем сравнения с **III**, η которого известен (0,80; $\lambda = 4247$ A). Молекулярный η (учитывается реабсорбция) **I**, **II** и **III** равен 0,52; 0,77 и 0,94. η кристаллов **I** не зависит от λ. Величина η сильно зависит от состояния поверхности кристалла: кристаллы с гладкими, свежесколотыми поверхностями обладают наибольшим η; η значительно падает после длительного пребывания кристалла на воздухе, что объясняется образованием на его поверхности тонкого ($< 10^{-4}$ *см*) тушащего слоя из посторонних молекул. Тушение приписано миграции энергии возбуждения через кристаллич. решетку к тушащим молекулам. В. К.

60914. Некоторые экспериментальные результаты исследований внутреннего фотоэффекта у смешанных ZnS·CdS-Cu кристаллофосфоров. Б о р и с о в М., К ы н е в Ст., З л а т е в а Ант., Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 1, 13—16 (рез. нем.)

Исследована кинетика внутреннего фотоэффекта в смешанных ZnS·CdS-Cu-кристаллофосфорах. Для кристаллов ZnS 50% CdS-Cu и CdS при возбуждении λ 546 и 578 *мμ* (вне области основного поглощения) и при большой интенсивности возбуждающего света наблюдался более сложный ход кривых кинетики, чем обычно После включения освещения проводимость σ быстро увеличивается выше своего стационарного значения на свету, а после выключения освещения снова наблюдается кратковременное увеличение σ. Исследовано изменение σ предварительно возбужденных фосфóров при нагревании от 20 до 230°. При этом для ZnS-Cu и ZnS 25% CdS - Cu наблюдаются максимумы σ, подобные максимумам на кривых термовысвечивания люминесценции. Эти максимумы уменьшаются и смещаются в сторону более высоких т-р с увеличением времени пребывания в темноте до нагревания. Величина максимумов на кривых температурного изменения σ уменьшается, если после возбуждения облучить фосфóр ИК-лучами. В. Ч.

60915. Обобщение метода эффективной массы электрона на случай перекрывающихся зон и нескольких взаимодействующих электронов проводимости. Д е й г е н М. Ф., П е к а р С. И., Тр. Ин-та физики АН УССР, 1956, вып. 7, 108—115

Метод эффективной массы распространен на случай, когда две нижайшие зоны проводимости существенно перекрываются и дно второй энергетич зоны близко к дну зоны проводимости. Кроме того, этот метод обобщен на случай нескольких взаимодействующих электронов проводимости. Рассмотрены особенности энергетич. спектра электронов локальных центров в случае перекрывающихся зон. А. Х.

60916. Теория донорных и акцепторных состояний в кремнии и германии. К и т т е л, М и т ч е л (Theory of donor and acceptor states in silicon and germanium. K i t t e l C., M i t c h e l l A. H.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1488—1493 (англ.)

Развита теория примесных состояний электрона в полупроводниках типа Ge и Si. Гамильтониан системы записывается в виде суммы гамильтонианов кристалла с идеальной решеткой и примесного центра. Волновая функция соответствующего ур-ния Шредингера ищется в виде разложения по полной системе блоховских функций. Теория применяется к донорным и акцепторным состояниям электрона в примесных атомах в Ge и Si. Теоретически вычисленные значения энергии ионизации доноров согласуются с экспериментальными. Для расчета акцепторных состояний теория обобщается на случай вырожденных зон (в Ge и Si край валентных зон вырожден). При этом вместо одного ур-ния типа Ванниера получается система связанных дифференциальных ур-ний. Их решение позволяет определить энергию ионизации примесного центра и в этом случае. М. Д.

60917. Исследования механизма проводимости интерметаллических соединений. Б р у н с, Л а у ц (Investigations of the mechanism of conductivity in intermetallic compounds. B r u n s H e r m a n n, L a u t z G ü n t h e r), Ericsson Techn., 1955, **11**, № 2, 227—240 (англ.)

Обзор. Рассмотрены бинарная система Zn — Sb, соединения InBi, Au_2Bi и $AuSb_2$. Библ. 24 назв. А. Х.

60918. К структуре энергетических зон кристаллов типа цинковой обманки. Г е р м а н (Speculations on the energy band structure of zinc-blende-type crystals. H e r m a n F r a n k), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 103—114 (англ.)

Показано, что симметричная компонента потенциала возмущения (ПВ) играет ничтожную роль для Ge и Si, но не для серого Sn; антисимметричная компонента ПВ в Ge приводит к малому изменению оптич. зазора в первом приближении теории; симметричная компонента ПВ в сером Sn и подобных кристаллах приводит к уменьшению оптич. зазора с увеличением параметра возмущения в первом приближении теории, антисимметричная компонента приводит к увеличению зазора во втором приближении. Рассмотрены зонные струк-

туры ряда полупроводников. Отмечается, что для ряда тонких эффектов, связанных с расщеплением энергетич уровней, необходим учет спин-орбитального взаимодействия. Е. А.

60919. Измерение угловой корреляции в сверхпроводящих металлах. Альберс-Шёнберг, Гер (Richtungskorrelationsmessungen in supraleitenden Metallen. Albers-Schönberg Heinz, Heer Ernst), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 389—394 (нем.; рез. англ.)

Угловая корреляция двух последовательных каскадов γ-излучения, сопутствующих K-захвату в In^{111}, измерена на источниках металлич. In выше и ниже т-ры перехода в сверхпроводящее состояние. Изменения корреляции не обнаружено, что указывает на одинаковое распределение электронов в обоих состояниях. Д. Г.

60920. Электрическая прочность и твердость монокристаллов твердых растворов. Воробьев А. А., Трубицын А. М., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 32—36

С увеличением энергии решетки, а следовательно, и хим. устойчивости кристаллов чистых щелочногалоидных солей возрастает их электрич. прочность E_1 и микротвердость H. Для твердых р-ров NaCl—NaBr, KCl—KBr и KJ—KBr кривые E_1 и $T_{пл.}$ как функция состава симбатны и проходят через минимум при ~50—60 мол. % бромида, а кривые H и теплоты образования твердых р-ров имеют максимум при близком составе. Увеличение H и падение E_1 в твердых р-рах приписано увеличению искажения кристаллич. решетки. А. Х.

60921. Измерение диффузионной длины в антимониде индия. Эйвери, Дженкинс (Measurements of diffusion length in indium antimonide. Avery D G, Jenkins D. P), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 145—151 (англ.)

Экспериментально определены диффузионная длина L, подвижность μ и время жизни τ в поликристаллах и монокристаллах InSb с различным типом проводимости. Исследована температурная зависимость (90—350° K) τ в образцах с электронной и дырочной проводимостью, а также зависимость L, μ, и τ от конц-ии неосновных носителей при комнатной т-ре ($L = 38—49$ μ, $\mu = 695—3200$ *см²/сек в*, $\tau = 6{,}4 \cdot 10^{-8} — 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ сек.). К. Р.

60922. О диэлектрической проницаемости цератов двухвалентных металлов. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 2, 484—485

Образцы получали методом спекания из карбонатов соответствующих металлов и CeO_2. Т-ра окончательного обжига цератов Ba и Sr 1350°, церата Ca 1300°. Диэлектрич проницаемость ε и ее температурный коэфф. $\Delta\varepsilon / \Delta t$ измерены в интервале 20—80° на частоте 10^6 *гц*. Для $BaCeO_3$ $\varepsilon = 28$, $\Delta\varepsilon / \Delta t = 180 \cdot 10^{-6}$; $SrCeO_3$ $\varepsilon = 27$, $\Delta\varepsilon / \Delta t = 40 \cdot 10^{-6}$. $CaCeO_3$ при хранении рассыпается; это, по мнению авторов, показывает, что такое соединение не образуется. А. Х.

60923. Плотность электронных состояний графита. Хов (Electronic density of states of graphite. Hove John E.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1717—1718 (англ.)

Отрицательный эффект Холла в графите указывает на асимметрию плотности электронных состояний вблизи потолка валентной зоны относительно уровня энергии, где эта зона касается ближайшей незаполненной зоны. Такая асимметрия объясняется на основе модели сильно связанных электронов. При этом учитываются резонансные интегралы как между ближайшими соседями, так и между следующими соседями, лежащими в основной плоскости. Последние не учитывались в работе Валласа (Wallace P. R., Phys. Rev, 1947, **71**, 622), получившего поэтому симметричный ход плотности уровней. Трудно оценить сравнительную роль этого эффекта и эффекта изменения координационного числа, учтенного Картером и Крумханслем (РЖХим, 1956, 6235) и приводящего к тем же результатам. К. Т.

60924. Сопротивление в магнитном поле сплавов Ge-Si. Гликсман (Magnetoresistance of germanium-silicon alloys. Glicksman Maurice), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1146—1147 (англ.)

60925. Влияние типа связи на свойства полупроводников с решеткой алмаза. Гудман (Bond relationships in diamond-type semiconductors. Goodman C. H. L.), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 115—121 (англ.)

С целью установления корреляции между шириной запрещенной зоны, подвижностью носителей, межатомными расстояниями и типом связи сделана попытка применить к кристаллам полупроводникового типа теорию хим. связи. Рассмотрена промежуточная связь (между ионной и ковалентной) для случая, когда двухатомные молекулы, образующие кристалл, состоят из различных атомов. Если структура типа алмаза образуется из различных атомов A и B, то связь A — B будет частично ионной (зависящей от значений электроотрицательностей атомов A и B) и будет превосходить по длине среднюю ковалентную связь A — A и B — B. Ионная компонента связи должна всегда увеличивать ширину запрещенной зоны. Приведена таблица (для 10 в-в) основных характеристик, существенно зависящих от типа связи Из таблицы видно, что существует корреляция между постоянной решетки, шириной запрещенной зоны и типом связи, а подвижность носителей заметно падает с ростом ионной составляющей связи. П. Б.

60926. Фигуры травления и ферроэлектрические домены в монокристаллах $BaTiO_3$. Хутон, Мерз (Etch patterns and ferroelectric domains in $BaTiO_3$ single crystals. Hooton John A., Merz Walter J.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 409—413 (англ.)

При травлении поляризованных кристаллов $BaTiO_3$ в конц. HCl при 20° обнаружено, что скорость травления положительных (титановых) концов диполей значительно больше скорости травления отрицательных (кислородных) концов. Скорость травления в направлении, перпендикулярном диполям, является промежуточной. Это позволяет определить направление поляризации отдельных доменов. Изучение фигур травления кристаллов и исследование этих кристаллов в проходящем поляризованном свете показывает, что взаимное расположение *a*- и *c*-доменов обусловлено сильной электростатич. связью диполей в направлении их ориентации (связь по схеме «голова — хвост») при слабой связи в перпендикулярном направлении. Расположение доменов определяется, кроме того, наличием в кристалле $BaTiO_3$ большого пьезоэффекта. Присутствие в *c*-доменном кристалле расположенных близко друг к другу *a*-доменов приводит к появлению в кристалле при поляризации его в переменном поле пластинчатых *c*-доменов толщиной 10^{-4} *см*. Образование таких доменов подтверждает наличие сильной связи между диполями в направлении их ориентации. М. Ч.

60927. Диэлектрические потери, электрическая прочность кристаллов щелочногалоидных солей и энергия решетки. Водопьянов К. А., Воробьев А. А., Кривов М. А., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 22—26

Из графиков, построенных по литературным и собственным данным, сделаны следующие выводы: при увеличении энергии активации проводимости, энергии решетки, теплоты образования твердого соединения и т-ры плавления в ряду щелочногалоидных солей с различными анионами или катионами наблюдается возрастание электрич. прочности E и уменьшение угла диэлектрич.

потерь $tg\delta$. В системе KBr—KJ максимум кривой $tg\delta = f$ (состав) и минимум кривой E лежат при 50% KJ. В той же системе $tg\delta$ возрастает с повышением т-ры более резко, чем для чистых KBr и KJ. Для кристалла NaCl начало быстрого роста $tg\delta$ и быстрого падения E совпадают (~225°); оба эффекта приписаны быстрому ослаблению связи между ионами, начиная с указанной т-ры. Сделан вывод, что диэлектрич. потери и пробой определяются прочностью связи частиц в кристалле. А. Х.

60928. Фотоэлектромагнитный эффект в антимониде индия. Хилсум, Оливер, Риккейзен (The photoelectromagnetic effect in indium antimonide. Hilsum C., Oliver D. J., Rickayzen G.), J. Electronics, 1955, 1, № 2, 134—137 (англ.)

Теоретически и экспериментально исследован фотоэлектромагнитный эффект в InSb. Теория эффекта, предложенная Моссом (РЖХим, 1955, 23174) для полупроводников *n*-типа, распространена на случай InSb, являющегося собственным полупроводником при комнатной т-ре. Спец. опыт, в котором для освещения применялся абсолютно черный источник при 300° с кварцевым фильтром, показал, что эффект вызывается, в основном, излучением с $\lambda > 4\mu$. Показано, что фотоэлектромагнитный эффект в InSb может быть использован для детектирования ИК-лучей с бо́льшим успехом, чем фотоэффект. А. К.

60929. Поглощение на радиочастотах в твердых алифатических соединениях. Драйден, Дасгупта (Radio frequency absorption in solid aliphatic compounds. Dryden J. S., Dasgupta S.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 12, 1661—1667 (англ.)

В интервале т-р от + 20 до — 70° и на частотах 100 *Мгц* — 36 *Ггц* измерены коэфф. диэлектрич. потерь ε'' этилпальмитата (I), этилстеарата (II), этилбегената (III), метилбегената, бутилстеарата, додециллаурата, цетилпальмитата и *н*-докозилбромида. Для всех в-в наблюдаются два максимума потерь — интенсивный в области ~10^5 — 10^8 *гц* и слабый в области сантиметровых волн. В области низких частот исследованы I, II и III. Для них простое ур-ние для частоты $f_{(макс)}$ в максимуме поглощения $f_{(макс)} = (f_0/2\pi)\exp(-E/kT)$ непригодно, так как частота колебаний f_0 для различных в-в различается в 10^4 раз. Предложено ур-ние $f_{(макс)} = (f_0/2\pi)\cdot\exp(-(E-\alpha T)/kT)$, где для I, II и III соответственно $E = 10$, 13 и 17 *ккал/моль*, $\alpha = 0{,}016$; 0,018 и 0,036 *ккал/моль* и $f_0 = 10^{12}$ *гц*. Величина поглощения зависит от предыдущей термич. и механич. обработки образца, но со временем достигает равновесного значения. В области 100 *Мгц* — 36 *Ггц* исследованы все в-ва. По мере удаления полярной группы от конца молекулы поглощение уменьшается; $f_{(макс)}$ слабо зависит от мол. веса и типа эфира; поглощение уменьшается при понижении т-ры относительные значения $\varepsilon''_{(макс)}$ при различных т-рах почти одинаковы для метиловых и этиловых эфиров и бутилстеарата ($\varepsilon''_{(макс)}$ уменьшается в 3 раза в интервале от +20 до —70°) Для *н*-докозилбромида наблюдается такая же зависимость ε'' от т-ры. Низкочастотное поглощение приписано вращению всей молекулы на 90°. Высокочастотное поглощение приписано существованию двух или более положений равновесия для всей молекулы или ее части, разделенных энергетич. барьером, высота которого равна 1,5 *ккал/моль* для всех в-в (поскольку зависимость $f_м = \varphi(1/T)$ одинакова для всех в-в). Столь низкая энергия активации, повидимому, необходима для выхода полярной части молекулы из плоскости атомов С. А. Х.

60930. Поверхностная проводимость закиси меди. Лашкарев В. Е., Ляшенко В. И., Докл. АН СССР, 1956, 106, № 2, 243—245

Исследовано влияние адсорбции паров C_2H_5OH (I) на проводимость σ и подвижность u носителей в образцах Cu_2O, отожженных в вакууме при 600—1000° и стравленных конц. HNO_3. σ измерялась вдоль ($\sigma_\parallel$) и поперек ($\sigma_\perp$) образца. Для всех образцов $\sigma_\parallel \gg \sigma_\perp$. Отношение $\sigma_\parallel / \sigma_\perp$ достигает 170. Адсорбция паров I в 5—10 раз уменьшает $\sigma_\parallel$. Сделан вывод, что $\sigma_\parallel$ практически целиком поверхностного происхождения, даже после адсорбции паров I. u в вакууме в несколько раз меньше, чем в атмосфере паров I. Знак эффекта Холла указывает на дырочную проводимость. Из измерений σ в интервале от —70 до +20° по ф-ле $\sigma = A\cdot\exp(-E/kT)$ вычислено, что энергия активации поверхностей ($E_\parallel$) и объемной ($E_\perp$) проводимости соответственно равны ~0,14 и 0,27 *эв*. А. Х.

60931. О структуре поверхности тонких слоев PbS, полученных испарением в вакууме. Берлага Р. Я., Руденок М. И., Страхов Л. П., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 1, 3—5

Электронномикроскопическое исследование сублимированных слоев PbS (I) (РЖХим, 1956, 50034) показывает, что поверхность слоя I покрыта игольчатыми кристалликами, оси которых направлены приблизительно параллельно молекулярному пучку при сублимации I. Длина кристалликов колеблется от 0,2 до 8 μ, хотя условия сублимации одинаковы. Слои с короткими кристалликами имеют зеркальную поверхность, а с более длинными — матовую. После прогрева на воздухе при 700° форма кристалликов изменяется, что приписано образованию ланаркита $PbO\cdot PbSO_4$. Исследования отражательной способности слоя I под различными углами показывают, что направления максим. и миним. отражения лежат в плоскости молекулярного пучка. А. Х.

60932. Применение фотосопротивления из сернистого кадмия в сочетании с фосфорами в качестве детектора гамма-лучей Co^{60}. Марголин С. Д., Факидов И. Г., Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 2, 379—383

См. РЖХим, 1956, 50013.

60933. Сенсибилизация фотопроводимости сульфида кадмия. Нелсон (Sensitization of photoconductivity in cadmium sulfide. Nelson R. C.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 1, 13—16 (англ.)

Пленки CdS (I) получали сублимацией на стекло и сенсибилизировали мономолекулярным слоем красителя методом испарения из р-ра. Пинацианол (II), криптоцианин и неоцианин создают дополнительные максимумы фоточувствительности соответственно при 640, ~760 и ~810 *mμ*, т. е. при длинах волн, соответствующих максимумам дополнительной светочувствительности AgBr-фотоэмульсий, сенсибилизированных этими же красителями. Это указывает на общность механизмов сенсибилизации. Измерены фото-э. д. с. и устойчивый ток короткого замыкания при освещении элемента Pt/краситель/CdS/Pt, где в качестве красителя использовались II, два трифенилметановых красителя, кристаллич. фиолетовый и малахитовый зеленый. Во всех случаях краситель заряжен положительно относительно I, а носителями заряда как в красителе, так и в I являются электроны. Сделан вывод, что сенсибилизация осуществляется механизмом, предложенным Герни и Моттом (Gurney R. W., Mott N. F., Proc. Roy. Soc., 1938, A164, 151): при освещении фотоэлектроны переходят из зоны проводимости красителя в более низколежащую зону проводимости I. Величина фото-э. д. с. в идеальном случае равна разности энергии этих зон. А. Х.

60934. Электрические свойства натрий-вольфрамовой бронзы и системы вольфрамат-натрия — натрий-воль-

фрамовая бронза. Орнатская З. И., Шалимова Г. Г., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 627—629

Один из компонентов — Na_2WO_4 (**I**) — обладает типично полупроводниковой проводимостью. Исследованием проводимости другого — Na_xWO_3 (**II**) (вольфрамовая бронза) — установлено: уд. электропроводность σ на 2 порядка меньше, чем по данным Хегга (Hägg G., Z. phys. Chem., 1935, **B29,** 192); σ возрастает в интервале т-р от комнатной до 215—250°, после чего до 530° остается почти постоянной; температурный коэфф σ равен 1,1—0,9, энергия диссоциации $\Delta E = 0{,}2$ *эв.* Измерена зависимость σ для образцов систем **I — II**, где вторым компонентом была золотистая и синяя бронзы. σ предварительно прокаленных образцов ниже σ чистого **I**, ΔE близка к ΔE для **I**. σ «сырых» образцов уменьшается при повторных измерениях, однако характер кривых $\ln\sigma = f(T)$ остается одинаковым: медленный рост до 470—515°, затем спад и повторное возрастание. По абс. величине σ «сырых» образцов на несколько порядков выше, чем у прокаленных. На основании знака термо-э.д.с. сделан вывод, что для системы золотистая бронза — **I** в случае спеченных образцов преобладает электронная проводимость, а в системе синяя бронза — **I** дырочная проводимость во всем интервале т-р (до 525°). **II** до ~350° являются электронными полупроводниками с большой σ и малым температурным коэфф.; выше 350—400° σ постоянна. Р. О.

60935. Определение ширины запрещенной зоны полупроводников из их спектров диффузного отражения. Фокс (The measurement of the energy gap o semiconductors from their diffuse reflection spectraf Fochs P. D.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69,** № 1. 70—75 (англ.)

60936. Масс-спектрометрические исследования эмиссии положительных ионов под влиянием электрического поля. Инграм, Гомер (Massenspektrometrische Untersuchungen der Feldemission positiver Ionen. Inghram Mark G., Gomer Robert), Z. Naturforsch., 1955, **10a,** № 11, 863—872 (нем.)

С помощью масс-спектрометра (МС) изучались положительные ионы, образующиеся в ионном микроскопе-проекторе (ИМП) в присутствии ряда газов и паров вблизи положительно заряженного W-острия при электрич. полях 0,5—2,0 *Мв/см.* ИМП имел отверстие в центре экрана диаметром ~0,75 *мм* для пропускания пучка ионов в направлении камеры МС, с которой он был соединен герметически. В качестве детектора ионов в МС использован чувствительный электронный умножитель. Исследованные в-ва дали следующие ионы

$H_2 : H^+, H_2^+$; $D_2 : D^+, D_2^+$; $O_2 : O_2^+$; $N_2 : N_2^+$; $C_2H_6 : C_2H_6^+$; CH_3^+ (или $C_2H_6^+$) и др.; $C_2H_4 : C_2H_4^+$ и др.; $CH_4 : CH_4^+$ и др.; $CH_3COCH_3 : CH_3COCH_3^+$; $CH_3OH : CH_3OH^+$, CH_3O^+; $H_2O : H_2O^+$, $(H_2O)_2^+$, $(H_2O)_3^+$, $(H_2O)_4^+$. При сравнительно слабых полях образование ионов происходит в результате испускания электронов молекулами, находящимися на поверхности острия. При более сильных полях ионизируются молекулы, удаленные от острия на расстояние до 100 А. Применением прерывистого тока с длительностью импульсов 2 *μсек* ионизация молекул в объеме подавляется и образование ионов происходит преимущественно за счет молекул, адсорбированных на острие. И. Т.

60937. Электрическое сопротивление тонких слоев свинца. Чорэску, Нахман, Онческу (Rezistenta electrică a păturilor subtiri de plumb. Ciorăscu F., Nachman M., Oncescu M.), Studii şi cercetări fiz., 1955, **6,** № 3, 481—506 (рум.; рез. русс., франц.)

В условиях, исключающих влияние адсорбированных газов, исследована температурная и временная зависимость сопротивления R слоев Pb толщиной d 10—1000 А, сублимированных на подкладку при 77,4 и 293° К. Результаты. 1. Слои с $d < 50$ А, сублимированные при 77,4° К, являются сплошными и имеют аморфную или квазиаморфную структуру. Они весьма устойчивы до некоторой т-ры, их температурный коэфф. сопротивления $\alpha < 0$. Слои с $d > 50$ А обладают металлич. свойствами. 2. Слои, сублимированные при 293°, имеют зернистую структуру (образующийся иногда вначале сплошной слой совершенно неустойчив). Металлич. свойства появляются у слоев с $d > 200$ А. 3. Слои с $d < 50$А, сублимированные при 77,4° К и нагретые до 293° К, становятся зернистыми. 4. Падение R со временем у слоев с $d < 50$ μ, сублимированных при 77,4°К обусловлено адсорбцией газа, а не изменением структуры. 5. Возрастание R со временем у слоев с $d < 50$ μ, сублимированных при 293° К, обусловлено появлением зернистости. Воспроизводимые результаты получаются только при $p < 10^{-7}$ *мм* рт. ст. и тщательном обезгаживании. А. Х.

60938. Замещение Ti в керамике $BaTiO_3$ на Si и Ge. Плеснер, Уэст (Replacement of Ti in $BaTiO_3$ ceramic by Si and Ge. Plessner K. W., West R.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68,** № 12, 1150—1152 (англ.)

Исследованы электрич. свойства и структура керамич. образцов, полученных замещением Ti в $BaTiO_3$ на меньшие по размеру атомы — Si и Ge. Состав образцов: $BaTiO_3$, $Ba(Ti_{0.9}Ge_{0.1})O_3$ и $Ba(Ti_{0.9}Si_{0.1})O_3$. Образцы получали прессованием с органич. связкой и обжигом при 1200—1350°. Рентгенографически установлено, что образцы имеют ячейки типа перовскита тетрагональной модификации. Параметры ячеек этих образцов одинаковы, несмотря на введение в них разных атомов — Si и Ge. Сделан вывод, что при введении в $BaTiO_3$ Si и Ge они, подобно Zr и Sn, замещают в структуре ионы Ti. Как Si, так и Ge уменьшают остроту максимумов диэлектрич. проницаемости в точках перехода при 120 и 10° без заметного смещения их в область высоких или низких т-р. Приводятся некоторые электрич. характеристики образцов. Р. О.

60939. Корреляция между теплотой образования полупроводника и подвижностью электронов. Жузе В. П., Ж. техн. физики, 1955, **25,** № 12, 2079—2092

Сопоставлены известные в литературе и полученные автором данные о подвижности электронов (u_1) и дырок (u_2) в различных полупроводниках с теплотами образования последних (Q), отнесенными к одной валентной связи. В пределах каждой отдельной структурной группы существует, повидимому, определенная функциональная зависимость между u_1 и Q. В полупроводниках со структурами NaCl и сфалерита $u_1 = cQ^{-n}$, где $c = 15{,}6 \cdot 10^4$, $n = 2$ в первом случае, и $c = 15 \cdot 10^5$, $n = 3{,}5$— во втором. Вообще, с увеличением гетерополярности кристалла Q увеличивается, а u_1 уменьшается. Ш. К.

60940. Тепловая и электрическая проводимости осажденного углерода. Браун, Уотт, Пауэлл, Тай (The thermal and electrical conductivities of deposited carbon. Brown A. R. G., Watt W., Powell R. W., Tye R. P.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7,** № 2, 73—76 (англ.)

Углерод осаждался на тонкий графитовый стержень, помещенный в пары C_6H_6 и нагретый током до 1800—2100°. Осадок углерода состоит из слоев атомов С, расположенных, как в плоскостях решетки графита. Эти слои параллельны поверхности стержня, а в остальном ориентированы случайно. Иногда соседние слои ориентированы, как в решетке графита. В общем, трех-

мерный порядок отсутствует. Проводимость измеряли вдоль оси стержня, т. е. вдоль слоев. Теплопроводность λ образцов, осажденных при 2000 и 2100° исключительно велика: при 50° она соответственно на 20 и 40% больше, чем у Cu. Столь большое значение λ приписано высокой λ основной решетки, поскольку электронная составляющая равна ~1%. А. Х.

60941. **Состояния электрона примесного центра в анизотропном кристалле. Ансельм А. И., Коровин Л. И.**, Ж. техн. физики, 1955, 25, № 12, 2044—2049

Рассмотрены стационарные состояния электрона в поле примесного центра атомного кристалла при учете анизотропии как эффективной массы электрона, так и диэлектрич проницаемости кристалла. Полученное волновое ур-ние решается прямым вариационным методом. Вычислены уровни энергии и волновые функции основного и возбужденных состояний. Ш. К.

60942. **Магнитные свойства некоторых редкоземельных металлов и их окислов. Анри-ла-Бланшете** (Propriétés magnétiques de quelques métaux et oxydes des terres rares. Henry la Blanchetais Charlotte, m-lle), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1954, № 28, 32—41 (франц.)

Описаны способы получения чистых редкоземельных соединений, предназначенных для исследования магнитных свойств Окислы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb и смеси этих окислов освобождают от следов H_2O и CO_2 прокаливанием. Металлич. Ce, свободный от следов Fe, получают электролизом $CeCl_3$ Металлич Pr очищают от следов Pt, Mg, Si. Описана методика определения магнитной восприимчивости на магнитных весах в поле 6350 э при т-рах 77—1100° К. А О.

60943. **О восприимчивости порошкообразного $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в антиферромагнитном и парамагнитном состояниях. Марел, Брук, Васхер, Гортер** (On the susceptibility of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ powder in the antiferromagnetic and paramagnetic states. Marel L. C. van der, Broek J. van den, Wasscher J. D., Gorter C. J.), Physica, 1955, 21, № 9, 685—694 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость χ порошкообразного $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ при водородных и гелиевых т-рах. Максимум χ имеет место не при антиферромагнитной точке $T_{аф}$, равной 4,33°К, а при 5,2° К Одновременно с χ измерена теплоемкость. Полученные результаты указывают на наличие заметного антиферромагнитного ближнего порядка выше $T_{аф}$. Измерена также χ вдоль оси *a* монокристаллич. образца; она максимальна при 4,8° К. Ш. К.

60944. **Магнитные и термические свойства $MnCl_2$ при температурах жидкого гелия. I. Магнитная восприимчивость. Меррей, Робертс. II. Удельная теплоемкость. Меррей** (Magnetic and thermal properties of $MnCl_2$ at liquid helium temperatures. I. Magnetic susceptibility. Murray R. B., Roberts L. D. II. Specific heat. Murray R. B.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1067—1070; 1071—1074 (англ.)

I. Измерена магнитная восприимчивость χ поликристаллич и монокристаллич. образцов безводн. $MnCl_2$ в интервале 1,1—4,2° К. Вблизи 1,9° К имеет место аномалия температурного хода χ, указывающая на магнитное превращение. Последнее не может быть ферромагнитным, поскольку : 1) χ не зависит от поля до 2400 э, 2) отсутствует магнитный гистерезис, 3) χ слишком мала по сравнению со значением, получающимся из закона Кюри. Сделан вывод, что превращение представляет собой переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Оно носит необычный характер: ниже точки превращения χ продолжает возрастать.

II. Уд. теплоемкость $MnCl_2$, измеренная в интервале 1,25—4,2° К, обнаруживает два максимума — при 1,81 и 1,96°К. Оба магнитных превращения, с которыми связаны эти максимумы теплоемкости, носят антиферромагнитный характер. Ш. К.

60945. **Парамагнитный резонанс в некоторых солях меди. Сундарамма** (Paramagnetic resonance in some cupric salts. Sundaramma K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, A 42, № 6, 292—302 (англ.)

На частоте 8820—8970 *Мгц* исследован парамагнитный резонанс в нескольких солях Cu (2+). Для порошкообразных CuC_2O_4, $CuNa_2(C_2O_4)_2$, $CuK_2(C_2O_4)_2$ и $Cu(NH_4)_2(C_2O_4)_2$ получены значения *g*-фактора: 2,12; 2,07; 2,13; 2,1 и полуширины линии: 720, 325, 270, 200 э соответственно. Изучена анизотропия *g*-фактора и ширины линии (ШЛ) в монокристаллах. $Cu(NH_4)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ образует монокристаллы триклинной сингонии; рентгенографически определены параметры: *a* 8,91, *b* 10,65, *c* 6,94 A; α 122°35′, β 83°52′, γ 109° 7′, ρ 1,94, *n* = 2. В предположении, что ШЛ обусловлена диполь-дипольным взаимодействием и что изотропные обменные силы вызывают лишь общее изменение формы линий, из диаграммы ШЛ в кристаллографич. плоскостях сделаны выводы о расположении магнитных ионов в элементарной ячейке. В центре плоскости (100) расположен ион Cu^{2+}, остальные ионы расположены в вершинах ячейки. Миним. расстояние между ионами Cu^{2+} равно 5 A; каждый ион Cu^{2+} расположен в центре октаэдра, образованного 2 оксалат ионами, 2 ионами NH_4^+ и 2 молекулами H_2O. Автор делает вывод, что электрич. поле кристалла имеет большую куб. и малую ромбич. компоненты. В кристалле $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$ *g*-фактор изменяется от 2,1 до 2,19 в плоскости (100) и от 2,09 до 2,28 в (001). Результаты согласуются с рентгенографич. данными (Kabraji K. J., Ind. J. Phys., 1931, 6, 81): в плоскости (001) под углом 46° к оси *b* ШЛ максимальна, так как в этом направлении магнитные соседи наиболее близки. Ион Cu^{2+} находится в октаэдре из атомов кислорода, 4 из них принадлежат молекулам H_2O, а 2 — формиат-ионам. Вдоль оси, проходящей через последние, октаэдр растянут; поэтому на сильное куб. поле кристалла накладывается слабая тетрагональная компонента. В $Cu(CH_3CH_2CH_2COO)_2 \cdot H_2O$ на частоте 3 *см* резонанс не наблюден в полях до 4500 э. К. В.

60946. **Ядерная релаксация в антиферромагнитном монокристалле. Хардеман, Паулис, Люгт** (Nuclear relaxation in an antiferromagnetic single crystal. Hardeman G. E. G., Poulis N. J., Lugt W. v. d.), Physica, 1956, 22, № 1, 48—56 (англ.)

Измерено время протонной спиновой релаксации в антиферромагнитном монокристалле $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в области т-р жидкого гелия. Установлена сильная температурная зависимость, время релаксации увеличивается до нескольких секунд при 1,2° К. Выше 2,5° К результаты могут быть описаны с помощью простой модели, учитывающей флюктуации магнитных моментов ионов Cu^{2+}. В. Г.

60947. **Наблюдение структуры ферромагнитных областей Co с помощью продольного эффекта Керра. Фаулер, Фрайер** (Magnetic domains in cobalt by the longitudinal Kerr effect. Fowler Charles A., Jr, Fryer Edward M.), Phys. Rev., 1954, 95, № 2, 564—565 (англ.)

На монокристаллах Co гексагональной сингонии описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 31826) фотографировалась структура ферромагнитных областей (СФО) в плоскости (100). При падении пучка света под углом 60° максим. вращение плоскости поляризации при насыщении составляло 3,5 мин., что обеспечивало нормальный контраст при фотографировании. СФО на фотографиях имела вид параллельных полос с шириной

полосы порядка сотых долей *мм*. Наблюдение изменения СФО с т-рой показало наличие у Со перехода при 275°, когда ось *c* становится осью наитруднейшего намагничивания. Л. С.

60948. **Алмаз и графит. Пфейль** (Diamant und Graphit. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1955, 6, № 10, 562—568 (нем.)

Популярный очерк. В. У.

60949. **Синтетические алмазы. Бриджман** (Synthetic diamonds. Bridgman P. W.), Scient. Amer., 1955, 193, № 5, 42—46 (англ.)

Популярная статья. В. У.

60950. **Гидротермальный синтез больших кристаллов фосфата алюминия. Стэнли** (Hydrothermal synthesis of large aluminum phosphate crystals. Stanley Joseph M.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 8, 1684—1689 (англ.)

Описаны аппаратура и условия выращивания больших кристаллов $AlPO_4$, служащего в качестве заменителя кварца, из р-ра H_3PO_4 и $NaAlO_2$ при давл. 10—50 *атм* и т-рах 132—315° (ниже 132° образуется гидрат). Кристаллы выращивались как одноцикличным (в течение 2 месяцев, т-ра изменялась каждый день на 1°), так и многоцикличным (смена р-ра каждые 2 дня, т-ра 163°) методами. Кристаллы лучшего качества получаются по второму методу. Отмечается, что чаще всего образуются двойники. В. Г.

60951. **Политипия роста или превращения у SiC и ZnS. Ягодзинский** (Wachstums-bzw. Umwandlungspolytypie beim SiC und ZnS. Jagodzinski Heinz), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1954, № 10, 209—225 (нем.)

На основании ранее изложенного материала (РЖХим, 1955, 33911) рассмотрены две концепции, объясняющие явление политипии. Согласно первой концепции, политипия возникает в результате «ступенчатого переноса» (СП) кристаллич. слоев, подобно тому как это имеет место, по предположению автора, при пластич. деформации металлов. СП возможен только в результате действия внешней силы или при наличии внутренних напряжений и не осуществляется в ZnS и SiC в состоянии термич. равновесия. Согласно второй концепции, политипия происходит в результате «вращательного переноса» (ВП). Простой ВП вызывает нарушение 12 связей, а двойной ВП — 18 связей. У SiC имеет место гистерезис превращения, объясняющийся тем, что при целой серии таких переносов возможно восстановление нескольких разрушенных связей. Все структурные переходы обусловлены двойным ВП и зависят от конц-ии пересыщения. Приведены все типы структур и схемы их образования. Политипные структуры не являются фазами в термодинамич. смысле, что очень важно при обсуждении диаграмм состояния. В. С.

60952. **К вопросу о строении и росте поперечнополосатых кристаллов берилла. Матвеев К. К.**, Тр. Горно-геол. ин-та. Уральский фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 140—152

Приводятся результаты исследования морфологии поперечнополосатых бериллов из 3 групп месторождений. Основной чертой поперечнополосатых бериллов является их тонковолокнистое строение. Поперечная полосатость, по мнению автора, является следствием прерывистости роста. Рост сложных волокнистых поперечнополосатых бериллов был более интенсивным в направлении базиса и более медленным в направлении граней призмы. Тонкие волокна, на которые разделяется кристалл вдоль главной оси, так же как и короткие призмы, на которые он делится в поперечном направлении, разбивают кристалл на субиндивиды, находящиеся в гипопараллельном положении. Размытость оптич. рефлексов от призмы указывает на закономерную повернутость сложных тонковолокнистых комплексов относительно друг друга при параллельности основных осей. В описываемых бериллах присутствуют невидимые с поверхности микроканалы, также указывающие на волокнистое строение кристаллов. Л. Ц.

60953. **Зависимость роста анодной пленки от ориентации зерна в Zr. Миш, Фишер** (Variation of anodic film growth with grain orientation in zirconium. Misch R. D., Fisher E. S.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 2, 222—223 (англ.)

60954. **Образование монокристаллов Cu_2O и ZnO при селективном окислении пленок α латуни, приготовленных испарением под вакуумом. Такахаси, Трийа** (Formation de monocristaux de Cu_2O et ZnO par oxydation sélective d'un film de laiton α préparé par évaporation sous vide. Takahashi N., Trillat J. J.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 2, 201—205 (франц.; рез. англ., нем.)

60955. **Ориентация γ-Al_2O_3 на поверхности расплавленного алюминия. Окетани, Нагакура** (Orientation de l'alumine -γà la surface de l'aluminium fondu. Oketani Shiguéo, Nagakura Sigemaro), Métaux (Corros.-inds.), 1953, 28, № 339, 435—436 (франц.)

Электронографически изучались пленки γ-Al_2O_3 на поверхности расплава Al, поддерживаемого при т-ре 660, 700, 800, 900 и 1000°. Обнаружена частичная ориентация кристаллитов γ-Al_2O_3 в направлении [111]. Степень ориентации не зависит от т-ры образования, ни от времени выдержки при определенной т-ре. М. Н.

60956. **Двойники в форме «мотылька» у титаната бария. Кюрьен, Ле-Корр** (La macle en «papillon» du titanate de baryum. Curien Hubert, Le Corre Yves), Bull. Soc. franç minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 10—12, 604—607 (франц.)

При приготовлении образцов $BaTiO_3$ кристаллизацией из расплава в присутствии KF получены двойниковые сростки, похожие на согнутый по диагонали квадрат. Структура сростков изучена рентгенографически и гониометрически. Из лауэграмм и рентгенограмм вращения установлено, что каждая пластинка развивается перпендикулярно к четверной или псевдочетверной осям монокристалла. Нижнее основание сростка принадлежит к третьему кристаллич. индивидууму и оно также перпендикулярно четверной или псевдочетверной оси. При изменении т-ры в интервале от −20 до 120° гониометрически обнаружены измерения изображений сростков, объясненные последовательным переходом ромбич.—тетрагональная — куб. симметрия. Сросток является двойным двойником типа шпинели. Г. Г.

60957. **Влияние условий роста на затвердевание бинарных сплавов. Тиллер, Раттер** (The effect of growth conditions upon the solidification of a binary alloy. Tiller W. A., Rutter J. W.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 1, 96—121 (англ.)

60958. **Влияние красителя Бисмарк коричневый на изменение граней двойных сульфатов. Джильо** (Influence du brun de Bismark sur le changement de faciès des sulfates doubles. Giglio M.), Bull Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 10-12, 598—603 (франц.)

Изучалась зависимость скорости роста граней (110), (001) и (011) кристаллов двойных сульфатов типа $(SO_4)_2M^{I}M_2^{II}\,6H_2O$ от конц-ии в р-ре азокрасителя (Бисмарк коричневый). Конц-ия красителя менялась от $5\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-3}$ *г* на 1 *г* сульфата. Были получены кристаллы двойных сульфатов при M^{I} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; $M_2^{II} = (NH_4)_2$. K_2 в их различных, взаимных комбинациях. Установлено, что для всех изученных сульфатов влияние красителей сказывается на уменьшении скорости роста грани (110) и более быстром исчезновении грани (011). Автор объясняет эти

факты адсорбцией красителя гранями (110). Приведены миним. значения конц-ий красителя для различных сульфатов, необходимые для начала их активности.
Г. Г.

60959 К. **Структурная кристаллография.** **Белов Н. В.** (перев. с русс.) (Krystalografia strukturalna. Belov N. V. Tłum. z ros. Warszawa, Panstw. Wydawn. Nauk, 1956, 144, 3nlb. s., 8. 15 zł) (польск.)

60960 К. **Кристаллография. Изд. 2-е, перераб. Костов** (Кристалография. 2 пераб. изд. Костов Иван. София, Наука и изкуство, 1955, 404 стр., ил, 12. 90 лв.) (болг.)

60961 К. **Новые лекции по теоретической физике. Сб. 9, лекц. 4. Электронная теория металлов и полупроводников. Такэути** (理論物理學新講座. 第 9 第 4 講. 金屬及び半導體の電子論. 武内義尙 ・弘文堂, 150 頁, 350 圓, Кобундо, 1954, 150 стр., 350 иен) (япон.)

60962 Д. **Исследование затухания послесвечения ZnS-Cu,Fe и ZnS-Mn фосфоров в области температурного гашения люминесценции. Нуварьева В. В.** Автореф дисс. канд. физ.-матем. н., Томский ун-т, Томск, 1956

60963 Д. **Экспериментально определенные потенциальные кривые в конфигурационных координатах для *F*-центров в кристаллах галогенидов щелочных металлов. Расселл** (Experimentally determined configuration coordinate curves for *F*-centers in alkali halide crystals. Russell George Albert. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1875 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 61084, 61247, 61252, 61253, 61260, 61263, 61304, 61314, 61315, 61325, 61714—61716, 61962, 62084, 62115, 62515, 62540; 17891Бх. Магнитный резонанс 60788, 60790. Фаз превращения 61016, 61023, 61249. Термодинамика кристаллов 60815, 61000, 61037. Магнитные св-ва кристаллов 60795, 60797, 61259. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 60748, 60752, 60753, 60757—60759, 60822. Рост кристаллов 61017, 61082, 61168, 61248, 61251, 61280, 61310, 61311, 61320, 61327, 61356, 61685, 62928, 63499, 63501, 63527. Природа хим. связи в кристаллах 60722, 60725, 60726, 60739, 62235. Приборы и оборудование 61943, 61962—61964, 61966—61969, 61977, 61979. Др. вопр. 60620, 60804, 61043, 61081, 61083, 61086, 61101, 61169, 61171, 61203, 61215, 61273, 61295, 61717, 61718, 61721, 61729, 61730, 62094, 62850, 63815

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

60964. **Современная теория жидкостей. Кол** (The modern theory of liquids. Cole G. H. A.), Sci News, 1956, № 39, 56—74 (англ.)

Критический обзор. Рассмотрены вопросы: структура жидкостей (методы эксперим. исследования, интерпретация эксперимента), равновесные жидкости (функция распределения, оценка функции распределения, ячеечная модель, парное распределение равновесной жидкости, эксперим. проверка теории), неравновесные жидкости (различие в теориях равновесной и неравновесной жидкости, необратимость в жидкостях, парное распределение в неравновесной жидкости, вязкость и теплопроводность).
Е. Б.

60965. **Коэффициент расширения жидкостей и модуль Менделеева. Абас-Заде А. К.,** Азэрб. девлэт пед. инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, 2, 43—56

Сопоставляя ф-лу Менделеева $v_t = v_0\ (1 + kt/n)^n$, где v — уд объем. t — т-ра, а n — характерная для данного в-ва постоянная (модуль Менделеева), с другими работами, посвященными поведению жидкости при различных т-рах, автор получает соотношение между коэфф. расширения, коэфф сжимаемости и плотностью жидкости, а также между модулем Менделеева и коэфф. расширения жидкости, справедливое в широком интервале т-р. Из этого соотношения вытекают как частные случаи некоторые другие ф-лы, предлагавшиеся ранее. По литературным опытным данным показана справедливость предложенных ф-л для некоторых ароматич. углеводородов (бензол, толуол, метаксилол, *н*-пропилбензол и цимол) и ртути.
Е. Б.

60966. **Молекулярное строение и вязкость жидких металлов и сплавов. Голик А. З.,** Наук. зап. Київськ ун-т, 1955, 14, № 8, 159—169

В результате обсуждения вопроса о связи между молекулярным строением жидких металлов и их физ. свойствами автор приходит к выводу, что коэфф. вязкости жидких металлов и металлич. сплавов зависит от молекулярной структуры данной жидкости. Для изучения этой зависимости жидкие металлы, как и другие жидкости, целесообразно группировать по признаку одинаковой молекулярной структуры. Внутри данной группы жидкостей с одинаковой структурой кривая температурной зависимости коэфф. вязкости лежит тем выше, чем больше критич. т-ра данного в-ва. Кривая температурной зависимости вязкости молекулярного смешивающегося р-ра, компоненты которого обладают одинаковым молекулярным строением, лежит между кривыми компонентов и тем выше, чем больше т-ра кипения (крит. т-ра) р-ра. Если крит. т-ра однотипных чистых жидкостей или р-ров одинакова, коэфф. вязкости таких в-в будут одинаковы при любой т-ре. Таким образом, совпадение кривых температурной зависимости коэфф. вязкости является признаком одинаковой молекулярной структуры жидкостей.
Е. Б.

60967. **О применении Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидкостей. Шиманский Ю. И., Равикович С. Д.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 1, 48—50

Анализируя метод спрямления температурной зависимости вязкости жидкостей при помощи функциональной шкалы (Ф-шкалы, РЖХим, 1954, 28539), авторы приходят к выводу, что применение Ф-шкалы для спрямления кривых температурной зависимости динамич. и кинематич. вязкости даст положительные результаты в пределах групп жидкостей, обладающих сходной молекулярной структурой. Отмечены следующие преимущества метода Ф-шкалы перед методом спрямления в координатах $\ln \eta - 1/T$: большая точность, с которой точки укладываются на прямую, и отсутствие предположения об экспоненциальной зависимости вязкости от т-ры. Указано на применимость метода Ф-шкалы для спрямления кривых температурной зависимости вязкости как чистых жидкостей, так и двойных р-ров. Е. Б.

60968. **Графический способ определения критической температуры из температурных зависимостей других физических свойств, в частности плотности. Альтенбург** (Ein graphisches Verfahren zur Bestimmung der kritischen Temperatur aus der Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Eigenschaften, insbesondere der Dichte. Altenburg Kurt), Chem. Technik, 1955, 7, № 7, 383—387 (нем.)

Предлагаемый способ применим к жидкостям, удовлетворяющим закону соответственных состояний $\varepsilon = \varepsilon_0 \Phi\ (\theta)$, где Φ — универсальная функция от $\theta = T / T_k$, ε — какое-либо свойство; если известен вид Φ, то для определения двух неизвестных ε_0 и T_k надо измерить два значения ε_1 и ε_2 при двух т-рах T_1 и T_2. Вид Φ можно

установить либо из полных измерений (в большом интервале т-р) для какого-нибудь одного в-ва, либо из пар значений $\varepsilon_{I,1}$, $\varepsilon_{I,2}$; $\varepsilon_{II,1}$, $\varepsilon_{II,2}$; ... для ряда в-в. Затем строятся на одном графике два семейства кривых $y = \Phi(P_2 x)$ и $y = P_1 \Phi(x)$, где $P_1 = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$, $P_2 = T_1 / T_2$, $x = T_2 / T_k^2$, $y = \varepsilon_1 / \varepsilon_0$; по их пересечениям находят точки $P_1 = f(P_2, x)$ [или $P_1 = \varphi(P_2, y)$] и строится график — семейство кривых $P_1 = f(P_2)$ [или $P_1 = \varphi(P_2)$] при разных значениях x (или y). На этом графике можно сразу найти T_k (или ε_0) по двум значениям ε_1 и ε_2 при T_1 и T_2 (т. е. по P_1 и P_2). В частности, в качестве ε удобно выбрать плотность. Приводится таблица значений $\Phi(\theta)$ для $\theta = 0{,}40; 0{,}42; 0{,}44; \ldots 0{,}70$, а также все необходимые графики. Проведен расчет T_k по этому методу для большого числа (~ 70) органич. жидкостей; расхождение с эксперим. значениями T_k не превышает 5% и составляет в среднем 1,5%. В. У.

60969. Теория жидкого состояния и первичной кристаллизации. Семенченко В. К. В сб.: Терм. обработка и свойства литой стали. М., Машгиз, 1955, 5—13

Указывается на то, что как эксперим., так и теоретич. исследования приводят к выводу, что в жидкости часть атомов расположена в определенном порядке, близком к расположению их в твердом состоянии. Развивается представление о крит. кристаллич. зародышах, существующих в жидкости и находящихся в равновесии с ней; при этом существенно рассмотрение некоторого поверхностного слоя (в обобщенном смысле), обладающего макроскопич. свойствами. При оценке разницы термодинамич. величин по обе стороны слоя важно учитывать поверхностную активность в-ва, а также присутствие примесей. Рассмотрение качественное. Е. Б.

60970. Термокапиллярное движение. Федосов А. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 366—373

Рассматривается движение жидкости, возникающее при наличии градиента т-ры в поверхностном слое (термокапиллярное движение) в плоской кювете, ширина и длина которой значительно больше ее глубины, и в случае движения капли в вязкой среде при наличии в последней градиента т-ры. Показано, что при небольшой глубине прогрева поверхностного слоя термокапиллярное движение может перекрыть конвекцию. Теория применима в сравнительно широком интервале градиентов. Е. Б.

60971. О связи между структурой и некоторыми свойствами воды. Грётхейм, Крог-Му (On the correlation between structure and some properties of water. Grjotheim Kai, Krogh-Moe Jan), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1193—1202 (англ.)

Структура воды рассматривается как смесь структуры льда и плотноупакованной структуры. Такое представление, как показано, дает качественно согласующееся с опытом описание некоторых свойств воды; в частности, отмечено удовлетворительное согласие с теплотой плавления, уд. теплоемкостью, магнитной восприимчивостью и данными по рентгеновскому рассеянию Силы, обусловливающие ассоциацию, невелики. Оценка дает для энергии связи величину 1,3—2,6 *ккал/моль*. Большая часть энергии испарения приписывается, таким образом, силам, слабо зависящим от ориентации Е. Б.

60972. Коллективные и индивидуальные степени свободы гелия II. Брениг (Kollektive und individuelle Freiheitsgrade beim Helium II. Brenig W.), Z. Phys., 1956, **144**, № 5, 488—508 (нем.)

Оператор Гамильтона реального бозе-газа N частиц массы m разложен на части, соответствующие «коллективным» и «индивидуальным» степеням свободы. При этом «коллективные» степени свободы соответствуют возбуждениям продольных звуковых волн со спектром $\varepsilon(k) = \hbar kc$, $k < k_1$ (c — скорость звука, k_1 — дебаевская частота). Спектр «индивидуальной» части представляет собой в основном спектр идеального бозе-газа из $2N/3$ частиц массы $m^* = 3\,m/2$, в котором запрещены возбуждения $\hbar k < \hbar k_1$. Индивидуальные возбуждения сходны с квантованными «вихрями» Онзагера и Фейнмана. Поскольку индивидуальные возбуждения испытывают Бозе — Эйнштейновскую конденсацию, теплоемкость всей системы испытывает скачок. Выше λ-точки $c_v \approx Nk$ в согласии с опытом. Е. Б.

60973. Уточнение теории Леннард-Джонса и Девоншайра для жидкостей и плотных газов. Тейлор (Refinement of the Lennard-Jones and Devonshire theory of liquids and dense gases. Taylor William J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 454—459 (англ.)

В дополнение к теории свободного объема Леннард-Джонса и Девоншайра, в которой каждая молекула считается движущейся в ячейке в усредненном поле всех соседних молекул, предложено учитывать парное взаимодействие молекул, движущихся в соседних ячейках. Расчет производится в рамках классич. механики; вводится потенциал корреляции и поправка, вносимая им в термодинамич. функции, оценивается аналогично поправкам на неидеальность. Практически метод оценки вклада потенциала корреляции в статистич. интеграл предложен в форме разложения в ряд по входящему в этот потенциал параметру. Теория может быть обобщена на случай, когда не одна, а несколько молекул занимают ячейку; учет этой возможности приводит к поправкам к энтропии. Теория сопоставлена с теориями Кирквуда и де-Бура. Е. Б.

60974. Более высокие приближения при вычислении коэффициентов диффузии и определение силовых постоянных. Саксена (Higher approximations to diffusion coefficients and determination of force constants. Saxena S. C.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 10, 453—460 (англ.)

Основываясь на известных работах (Hirschfelder J. O. и др., J Chem. Phys., 1948, **16**, 968; Chem. Rev., 1949, **44**, 205; РЖХим, 1956, 15473), автор рассчитал поправку третьего приближения коэфф. диффузии с использованием потенциала 12—6 Леннард-Джонса. Третье приближение коэфф. самодиффузии и второе приближение термодиффузионного отношения подсчитаны для смесей Ar — He. Показано, что метод оценки силовых постоянных потенциала Леннард-Джонса (Srivastava B. N., Madan M. P., Philos. Mag., 1952, 43, 968; РЖФиз, 1954, 1556) по термодиффузионным данным пригоден и при учете более высоких приближений. Е. Б.

60975. Константы Рэлея чистых растворителей и их зависимость от длины волны. Кантов (Rayleigh-Konstanten reiner Lösungsmittel und ihre Wellenlängenabhängigkeit. Cantow H.-J.), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 367—374 (нем., рез. англ.)

Измерены константы Рэлея бензола и толуола при 366, 405, 436, 546 и 578 *мμ* и сероуглерода при 436, 546 и 578 *мμ*. Расчет абс. величины интенсивности рассеянного излучения проведен по ур-нию Рэлея (интенсивность для стандартной жидкости сравнена с интенсивностью фракции полиметилметакрилата с известным мол. весом). Принята во внимание поправка на показатель преломления. Из констант Рэлея для различных р-рителей по теории Эйнштейна — Смолуховского рассчитано число Лошмидта; полученное значение удовлетворительно согласуется с известным. Е. Б.

60976. Исследование влияния температуры на рассеяние света в жидкостях. Рощина Г. П., Наук. зап. Київськ. ун-т, 1955, **14**, № 8, 171—182

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Вукс М. В., Изв АН СССР, сер физ., 1941, **5**, 150), исследовано влияние т-ры на рассеяние света в салоле (230, 140, 70, 30, 10), нитробензоле (205, 105, 26, 10), феноле (180, 100, 30), сероуглероде (40, 10) и бензоле (80, 20). В скобках указаны т-ры в °С, для которых сняты кривые зависимости пропускаемости резонансного фильтра от т-ры. Установлено, что яркость крыла для всех исследованных жидкостей в исследованных интервалах т-р с повышением т-ры жидкости возрастает. При этом наблюдается также изменение в распределении интенсивности крыла, а именно: наружная часть крыла мало изменяется, а центральная часть заметно возрастает при нагревании жидкости, что приводит к смещению средней частоты к центральной линии. В жидкостях с сильно анизотропными молекулами, где рассеяние на флюктуациях плотности составляет небольшой процент от общей яркости, может наблюдаться необычный ход общей яркости с т-рой, напр., у нитробензола и салола. У первого яркость заметно убывает с повышением т-ры, у второго — практически не изменяется. Е. Б.

60977. Структура жидкого сероуглерода. Крог-Му (The structure of liquid carbon disulphide. Krogh-Moe J.), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1949—1950 (англ.)

Найдена рентгенографически (Метод: Finbank Chr., Acta chem. scand , 1949, 3, 1279) функция радиального распределения электронной плотности с пиками при 1,55; 3,1; 4,0, 6,5 и 7,6 A (последние два сравнимы с ошибками метода и поэтому менее надежны). Величины 1,55 и 3,1 A приписываются расстояниям C — S и S — S. Для интерпретации максимума 4,0 A предложена следующая модель: молекулы считаются плотно уложенными цилиндрами радиуса r и длины $d + 2r$, где $d = 3{,}1$ A (расстояние S — S), а $r = 1{,}85$ A (РЖХим, 1955, 1777). Автор считает, что полученные результаты не дают возможности объяснить малую величину энтропии испарения: необходимо привлечение данных о потенциале взаимодействия Е. Б.

60978. К аномальной нелинейной дисперсии звука в жирных кислотах. Хидеман, Майер (Zur anomalen, nicht-linearen Schalldispersion in den Fettsäuren. Hiedemann Egon, Mayer Walter), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 123 (нем.)

Авторы подтвердили проведенные ранее наблюдения (Wada Y. и др., J. Phys., Soc. Japan, 1950, 5, 345), использовав другой метод (импульсный). Е. Б.

60979. Самодиффузия в расплавленном металлическом индии. Лоддинг (Selbstdiffusion in geschmolzenem Indiummetall. Lodding A.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 200—203 (нем.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (РЖХим, 1954, 33906), измерен коэфф. самодиффузии D жидкого металлич. индия. Результаты описываются ур-нием $D = 28{,}9 \cdot 10^{-5} \exp(-2430/RT)$. Е. Б.

60980. Диэлектрическая прочность и структура молекул жидких насыщенных углеводородов. Кроу, Шарбо, Брагг (Electric strength and molecular structure of saturated hydrocarbon liquids. Growe R. W., Sharbaugh A. H., Bragg J. K.), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 12, 1480—1484 (англ.)

Исследовались значения диэлектрич. прочности жидких углеводородов и их зависимость от длины прямой цепочки углеводородных молекул и плотности жидкости. Установка для определения диэлектрич. прочности представляет камеру, емк. 15 *см*³, заполняемую исследуемой жидкостью, в которую погружаются два электрода — полушария из полированной стали (диам 25,4 *мм*). Жидкости перед пробоем тщательно очищались от всевозможных примесей. Указана методика очистки. Разряд производился при расстоянии между электродами в 0,051 *мм*. Была достигнута хорошая повторяемость результатов. Приведены эксперим. данные о разрядных напряжениях (пробоя) для ряда жидких углеводородов и их производных. Возрастание напряжения пробоя жидкости с увеличением длины цепи ее молекулы представляет иллюстрацию закона Пашена в применении к жидкостям. Разрядное напряжение находится в линейной зависимости от плотности жидкости, т. е. изменение длины углеводородной цепочки изменяет длину свободного пробега электронов в жидкости. Наличие разветвлений в углеводородной цепи молекул уменьшает разрядное напряжение. Время образования пробоя в жидких углеводородах почти не зависит от вязкости или мол. веса. Для разрядного промежутка 0,051 *мм* оно равно ~ 1 μ сек. С. Ш.

60981. Структура полу- и некристаллических материалов. Арндт (Structure of semi- and noncrystalline materials. Arndt U. W.), Nature, 1956, **177**, № 4499, 121—123 (англ.)

Сообщение о докладах по теме «Полу- и некристаллические материалы» на осенней конференции 1955 г. группы рентгеновского анализа института физики в Лондоне. Е. Б.

60982. Теплопроводность аргона между 0° и 75° при давлениях до 2500 *атм*. Михелс, Ботзен, Фридман, Сенгерс (The thermal conductivity of argon between 0° C and 75° C at pressures up to 2500 atmospheres. Michels A., Botzen A., Friedman A. S., Sengers J. V.), Physica, 1956, **22**, № 2, 121—128 (англ.)

Методом параллельных пластин (Michels A , Botzen A., Physica, 1952, **18**, 605) измерялась теплопроводность λ Ar при различных давлениях P. Результаты представлены таблицами для 0° (1—1714; 40,5—263), 25° (1—2006; 42,7—278), 50° (1 — 2149; 46,2—283) и 75° (1 — 2401; 49,9—294); в скобках указаны интервалы P в интернациональных атмосферах, в которых производились измерения при данной т-ре (первая пара чисел), и величины $\lambda \cdot 10^6$ в *кал/см сек град* (вторая пара чисел). Известным методом (РЖХим, 1955, 197) измерения сопоставлены с теорией Энскога; последняя удовлетворительно согласуется с опытом лишь при самых низких давлениях. Величины λ, полученные на основе этой теории, при $P > 1$ *атм* систематически выше наблюдаемых (при ~ 2000 *атм* в ~ 2 раза). Табличные результаты представлены также графически; даны графики теплопроводность — плотность $(C_P - C_V)$ — плотность, λ/C_P— плотность $\lambda/[C_P - P\,(dV/dT)]$ — плотность (в тексте опечатка: под последним графиком напечатано «function of λ», следует читать «function of ρ»). Е. Б.

60983. Новые измерения эффекта Джоуля — Томсона в водороде. Кёппе, Эдер (Neuere Messungen über den Joule-Thomson-Effekt von Wasserstoff. Koeppe W , Eder F. X.), Exptl. Techn. Phys., 1956, **4**, № 1, 26—28 (нем.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Zelmanov J. L., J. Phys USSR, 1940, 3, 43—52), проведены измерения параметров эффекта Джоуля-Томсона в водороде в интервале т-р 20—85°К. Результаты представлены диаграммами. Полученные данные могут быть использованы для расчета ожижителей. Е. Б.

См. также: Термодинамика 61005, 61006, 61022, 61035, 61045, 61046, 61048. Межмол. взаимодействие 60786—60816, 60818—60831, 61003

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

60984. Получение редкого изотопа Ne^{21}. Клузиус, Хубер, Хюрцелер, Шумахер (Preparation of the rare isotope Ne^{21}. Clusius P. A. K., Huber M., Hürzeler H., Schumacher E.), J Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 167—168 (англ.)

Описано выделение изотопа Ne^{21} (распространенность в природе 0,25%) из технич. Ne на термодиффузионной колонне общей длиной 23 *м*. Последовательным фракционированием газа была получена смесь с содержанием 4% Ne^{21}. Для дальнейшего разделения к неону была добавлена смесь дейтеро-метанов. При определенных т-рах и давлении метаны и изотопы неона располагаются в термодиффузионной колонне в следующем порядке: CH_4 — CH_3D — CH_2D_2 — Ne^{20} — CHD_3 — Ne^{21} — CD_4 — Ne^{22}. При этом CD_4 и CHD_3 отделяют Ne^{21} от других изотопов. В опыте продолжительностью в 175 дней из газа с содержанием 4% Ne^{21}, 93% Ne^{22} и 3% Ne^{20} было выделено более половины Ne^{21} с чистотой 95%. Самые чистые фракции содержали до 99,6% Ne^{21}. В предварительных опытах аналогичным методом (с применением DCl в качестве вспомогательного газа) был выделен редкий изотоп Ar^{38} с чистотой 90%. В. Л.

60985. Исследования в области низких температур. XII. Обогащение аргона легкими изотопами путем ректификации. Клузиус, Мейер (Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XII. Anreicherung der leichten Argonisotope durch Rektification. Clusius Klaus, Mayer Horst), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 7, 2045—2055 (нем.)

В продолжении ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 339) описана лабор. ректификационная установка для обогащения жидкого Ar изотопами Ar^{36} и Ar^{38}. В стационарном состоянии с дефлегматора можно отбирать 8 *см³/мин* Ar, содержащего 0,590% Ar^{36} и 0,083% Ar^{38}. Коэфф. разделения для Ar^{36} и Ar^{38} равен соответственно 1,94 и 1,46. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 10541. А. Г.

60986. Разделение ниобия и тантала селективной экстракцией. Элленберг, Леддикотт, Мур (Separation of niobium and tantalum by liquid-liquid extraction. Ellenburg J. Y., Leddicotte G. W., Moore F. L.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1045—1047 (англ.)

Опытами с радиоактивными изотопами установлена возможность селективной экстракции Nb и Ta из р-ра в HCl р-рами алифатич. аминов с длинными цепями и ароматич. аминов в органич. р-рителях. Равные объемы используемого р-ра и р-ра трибензиламина встряхивали в течение 5 мин. Достигнуто колич. отделение Nb от Ta при экстракции р-ра образца в 11 *M* HCl 8%-ным р-ром трибензиламина в $CHCl_3$ или хлористом метилене. При экстракции из р-ра в H_2SO_4 Nb колич. отделяется от Ta при соотношении между органич. и водн. фазами, равном 15 : 1. Т. П.

60987. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа. Пушкарев В. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 1, 170—178

Исследован захват (З) Cs^{137}, Sr^{89-90}, Ru^{106} и Ce^{144} (в микроконцентрациях) гидроокисью железа (I). Из р-ра $FeCl_3$ приготовлялись золи **I**, которые коагулировали при введении р-ра Na_2SO_4. Увеличение конц-ии Na_2SO_4 вплоть до определенного значения увеличивает З ионов, что объясняется автором увеличением полноты коагуляции I. Захват Cs на **I** практически отсутствует в исследованных условиях З Sr, Ce Ru при введении их в р-р до коагуляции идет в несколько большей степени, чем при поглощении на готовом осадке. З этих ионов практически не имеет места при низких pH ($pH <$ 2—3); затем, с ростом pH, начиная с определенного pH, З резко возрастает, достигает максимума и вновь уменьшается Это уменьшение автор объясняет пептизацией **I**. Сильное увеличение З происходит: для Ru при $pH \sim 3$, для Ce при $pH \sim 4$ и для Sr при $pH \sim 7$; максимум З имеет место для Ru при $pH \sim 6$, для Ce при $pH \sim 6.5$ и для Sr при $pH \sim 9$. С повышением т-ры З увеличивается; при последующем охлаждении десорбции не наблюдается. В. Л.

60988 Уравнение кривой поглощения излучения в активном слое образца для S^{35}. Кулишенко А. З., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 7, 1186—1192

На основании измерений активности осадков $BaSO_4$ (меченных S^{35}) различной толщины уточнена эмпирич. ф-ла для расчета поглощения β-излучения S^{35} : $I_x/I_0 = 1 - \exp[-0{,}23\, x]$ (1), где I_x — активность пробы с толщиной *x мг/см²*, а I_0 — активность слоя «насыщения». При этом ошибка в расчете степени поглощения излучения не превышает 2%. Приведена таблица поправок на поглощение для различных *x*, рассчитанная по ур-нию (1). Показана необходимость введения поправки на поглощение в бумажном фильтре для образцов, не достигающих по толщине слоя «насыщения». В. Л.

60989. Переносные тулиевые источники рентгеновских лучей. 1. Переносные препараты. Антермайер (Portable thulium X-ray unit. 1. The portable unit. Untermyer S.), Nucleonics, 1954, **12**, № 5, 35—36 (англ.)

Взамен рентгеновских трубок предлагается применение для медицинских и технич. целей радиоактивного изотопа Tu^{170}. 200 *мг* Tu, облученные в реакторе MTR, имеют мощность дозы 2 рентген/ час на расстоянии 30,5 *см*. Для возможно более полной активации Tu (до 25%) рекомендуется облучать его в течение периода полураспада (129 дней) на максим. потоке реактора MTR ($2 \cdot 10^{14}$). Tu-источник может быть использован при проведении дефектоскопич. исследований, измерениях уровня жидкости и т. п. при толщине стали до 2,5 *см* или Al — до 7,5 *см*. И. Р.

60990. Препарат Tu с высокой активностью. Антермайер (Higher-activity thulium. Untermyer Samuel), Nucleonics, 1954, **12**, № 7, 82 (англ.)

Сообщается, что опубликованные ранее данные об активности Tu источника (см. пред. реф.) относятся к нейтронному потоку в реакторе MTR, отличному от максимального. После 3-месячного облучения 200 *мг* металлич. Tu в максим. потоке реактора MTR получен источник, создающий на расстоянии 30,5 *см* мощность дозы 10 рентген/час. Я. Ф.

60991. Об изменении концентрации содержащегося в растворе радиоактивного фосфора P^{32}. Исибаси, Кусака (放射性燐 P^{32} (15A—P) 溶液保存中の濃度変化について. 石橋雅義, 日下譲), 科學, Кагаку, 1953, **23**, № 1, 37 (япон.)

60992 Д. Изучение процесса разделения изотопов кислорода. Лейн (A study of the fractionation of oxygen isotopes. Lane George Ashel Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1736—1737 (англ.)

См. также: Получение 61241. Радиоактивн. св-ва 60663, 60664, 60666, 60667, 60669, 60670, 60672, 60674—60676, 60678—60683, 60690, 60705, 60706, 60739, 60763, 60783, 60789, 61209. Введение в молекулу 61379, 61386, 61397, 61400, 61406, 61603, 61613, 61620, 61674. Изотопные эффекты 61026, 61076. Изотопный обмен 61060, 61061, 61085, 61086, 61099, 61420. Измерение активности 61925—61928, 61996, 61997, 62000—62002. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 61053, 61102, 61103, 61115—61117, 61405, 61735, 61756;

в физ. процессах 60910, 61207; в биохимии 17830Бх, 17843Бх, 17945Бх, 17972Бх, 18002Бх, 18032Бх, 18080Бх 18081Бх, 18136Бх, 18153—18186Бх, 18195Бх, 18242Бх, 18243Бх, 18250Бх, 18252Бх, 18280Бх, 18320Бх, 18335Бх 18336Бх, 18338Бх, 18341Бх, 18351Бх, 18356Бх, 18373Бх, 18380Бх, 18393Бх, 18404Бх, 18405Бх, 18411Бх, 18424Бх, 18534Бх, 18583Бх, 18601Бх, 18613Бх, 18660Бх, 18672Бх, 18692Бх, 18702Бх; в пром-сти 62453, 62487, 62488, 62618, 63993, 63300; в аналит. химии 61820, 61838. Изотопы в геохимии 61285—61289, 61298, 61307, 61334, 61336, 61340. Др. вопр. 60919, 60932, 61121, 61123, 61919, 61994, 61995, 64037.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

60993. Термодинамические соотношения в системе n переменных в форме якобианов. Часть II. Многофазная многокомпонентная химическая система. Крофорд (Thermodynamic relations in n-variable systems in Jacobian form: part II, polyphase polycomponent chemical systems. Crawford F. H.), Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1955, **83**, № 6, 191—222) (англ.)

Общая теория, изложенная ранее (часть I, Proc. Amer. Acad Arts and Sci., 1950, **78**, 165—184; см. также Phys. Rev., 1947, **72**, 521A; Amer J. Phys., 1949, **17**, 1—5), применена к хим. системам. Рассмотрены следующие вопросы: основные якобианы, системы с ограничениями, одно чистое в-во переменной массы, многокомпонентная хим. система, переменные и связи в хим. системе, степени свободы хим. системы, соотношения для однофазной системы, 2-компонентная однофазная система, 2-компонентная 2-фазная система, 2-компонентная 3-фазная система. В. Ц.

60994. Попытки применения расчетных методов статистической механики к неравновесному тепловому состоянию (классическая газовая динамика). III. Вывод уравнений газовой динамики на основе уравнения Максвелла — Больцмана. Кога, Такао (非熱平衡狀態について統計力學の方法を適用する試み(古典力學白氣體について). III. Boltzmann Maxwell の方程式を解いて氣體力學の基礎方程式を求める事 古賀豊城. 高尾吉郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 64, 130—140 (япон.)

Рассматривая нулевое приближение функции распределения, отличной от максвелловской и удовлетворяющей ур-нию Максвелла — Больцмана, авторы используют метод Энскога — Чапмена — Коулинга для вывода основного ур-ния газовой динамики. Предложен улучшенный вариант метода Майера, на основе которого получены ур-ния движения, связывающие плотность газа, скорость потока и тензор напряжений. Часть II см. РЖХим, 1956, 42569. Л. Л.

60995. О статье Мори «Статистическая механика необратимых процессов: 1.» Такэта (森肇氏の非可逆過程の統計力學 [I] と專う論文について. 竹田愛郎). 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 65, 142—144 (япон.)

Дискуссионная статья. См РЖХим, 1956, 28428. Л. Л.

60996. Средний адиабатический показатель. Фельнер (Mittlerer Adiabatenexponent. Fellner G.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6**, № 8—9, 186—188 (нем.)

Поскольку c_p и c_v вообще зависят от т-ры (зависимость от давления не учитывается), адиабатич. показатель $\varkappa = c_p / c_v$ также является функцией т-ры, так что для адиабатич. процессов. при которых т-ра меняется от T_1 до T_2, это должно учитываться (напр., при использовании ур-ния Пуассона). Предлагается ввести средний показатель $\bar{\varkappa}$ из условия $p_2 / p_1 = (v_1 / v_2)^{\bar{\varkappa}}$ или $T_2 / T_1 = (p_2 / p_1)^{(\bar{\varkappa}-1)/\bar{\varkappa}}$; получаются ф-лы: $\bar{\varkappa} = \left(\int_1^2 c_p\, dT / T\right) / \left(\int_1^2 c_v\, dT / T\right) = \Delta s_p / \Delta s_v$, или $\bar{\varkappa} = \Delta s_p / [\Delta s_p - R \ln (T_2 / T_1)]$, или $\bar{\varkappa} = I_1^2 / [I_1^2 - \ln(T_2/T_1)$, где $I_1^2 = \int_1^2 [\varkappa / (\varkappa - 1)]\,(dT / T)$. Выбор для расчетов той или иной ф-лы определяется тем, какие величины —(Δs_p и Δs_v, или только Δs_p, или $\varkappa$ — имеются в табулированном виде как функции т-ры. В качестве примера рассматривается выражение для скорости истечения газа. В. У.

60997. Энтропия и ее применение в химической термодинамике. Андреевский Д. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1527—1529

Ссылаясь на ранее опубликованные статьи (РЖХим, 1956, 3398, 9305), автор считает, что изложенным в них рассуждениям о роли и значении энтропии в хим. термодинамике «следует придать колич. характер, который должен дать конкретизацию роли обоих факторов, наглядность сущности их и вскрыть диалектич. характер 2-го закона». В. Г.

60998. Об определении термодинамических характеристик методом измерения давления взрыва в замкнутом объеме. Керимов И. Г., Розловский А. И., Шаулов Ю. Х., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1001—1006

Иллюстрируется применение рациональной методики вычисления состояния продуктов сгорания, изложенной ранее (РЖХим, 1954, 24984). Определялись энтальпии водяного пара без использования спектральных данных и теплота диссоциации воды на гидроксил и водород (127,1 *ккал/моль*). Э. Ч.

60999. Термодинамические функции двуокиси азота. Морозов В. П., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 554—555

Приводятся результаты расчета S^0, C_p^0, $-(\Phi^0 - E_0^0)/T$ и $H^0 - E_0^0$ для NO_2 при 298,2° К и в интервале 300—1000° К (через 100°) для идеального газового состояния в приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора на основе новых данных о геометрич. и колебательной структуре молекул: $(N - O) = 1{,}20$ А, $\angle O - N - O = 132°$ (так что главные центральные моменты инерции молекулы получаются равными: $I_1 = 3{,}853 \cdot 10^{-40}$, $I_2 = 63{,}84 \cdot 10^{-40}$, $I_3 = 67{,}69 \cdot 10^{-40}$ *г см*^{2}) и $\nu_1 = 1319$ *см*$^{-1}$ (симметричное валентное колебание), $\nu_2 = 749$ *см*$^{-1}$ (симметричное деформационное колебание), $\nu_3 = 1616$ *см*$^{-1}$ (антисимметричное валентное колебание). В. У.

61000. 2,3-диметил-2-бутен: термодинамические свойства в твердом, жидком и газообразном состояниях. Скотт, Финк, Мак-Каллох, Гросс, Мессерли, Пеннингтон, Уоддингтон (2,3-dimethyl-2-butene: thermodynamic properties in the solid, liquid and vapor states. Scott D W., Finke H. L., McCullough J. P., Gross M. E., Messerly J. F., Pennington R. E., Waddington Guy), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4993—4998 (англ.)

Изучены эксперим. различные термодинамич. свойства 2,3-диметил-2-бутена во всех агрегатных состояниях. Энтропия жидкости при 298,16° К ($S = 64{,}58$ энтр. ед.) вычислена из калориметрич. данных о теплоемкости в насыщ. твердом и жидком состояниях (от 11 до 318° К) и о теплотах превращения кристалл I-кристалл II (844 *кал/моль* при 196,82° К) и плавления (1542 *кал/моль* при 198,92° К — т-ре тройной точки). Результаты, полученные для теплоемкости кипящей

жидкости ($C_{(нас.)}$), давления пара (p), теплоты испарения (ΔH_v), теплоемкости в идеальном газовом состоянии (C_p^0) и 2-го вириального коэфф. (B), представлены как функции т-ры эмпирич. ур-ниями: $C_{(нас.)} = 48,178 - 0,16068\,T + 6,2188 \cdot 10^{-4}\,T^2 - 5,2083 \cdot 10^{-7}\,T^3$ (200—320°К); $\lg p\,(мм) = 6,93324 - 1206,037/(t + 224,400)$ (29—73° С); ΔH_v *кал/моль* $= 10674 - 5,713\,T - 0,01344T^2$ (292—346°К); $C_p^0 = 4,454 + 0,087361T - 1,1983 \cdot 10^{-5}T^2$ (334—473°К); $B = -276 - 44,93 \times \exp(1100/T)$ *см³/моль*, (292—473°К). Из этих данных вычислена энтропия в идеальном газовом состоянии при 298,16° К ($S = 87,16$ энтр. ед.). Рассмотрены спектроскопич. и структурные свойства молекулы (вибрационные частоты в рамановском и инфракрасном спектрах, моменты инерции, ангармоничность); из калориметрич. данных определена средняя высота потенциального барьера (680 *кал/моль*), препятствующего внутреннему вращению метильных групп. Рассчитаны и табулированы значения функций $(F^0 - H_0^0)/T$, $(H^0 - H_0^0)/T$, $H^0 - H_0^0$, S^0 и C_p^0 для 273,16°, 298,16° и в интервале от 300 до 1500° К (шаг 100°). В. У.

61001. Теплоемкость от 10,9° К, теплоты превращения, плавления и испарения, давления пара и энтропия пентафторхлорэтана, барьер внутреннего вращения. Астон, Уилс, Золки (The heat capacities from 10.9° K, heats of transition, fusion and vaporization, vapor pressures and entropy of pentafluorochloroethane, the barrier hindering internal rotation Aston J. G., Wills P. E., Zolki T. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 3939—3941 (англ.)

Методом, описанным ранее (Aston J. G., Messerly G. H., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2354; 1940, 62, 886), определена мол. теплоемкость (c_p) C_2F_5Cl (I) от 10,9°К до т-ры кипения с погрешностью 0,2% (выше 45°К) и 1% — ниже этой т-ры. Для значений c_p I при т-рах несколько ниже точки плавления принята поправка на предплавление, обусловленное наличием 0,008 мол. % примеси. Определены точки плавления (173,71°К) и превращения (80, 24°К) и соответственно теплота плавления (448,9 + 1 *кал/моль*) и теплота превращения (627,6±1,5 *кал/моль*). Данные по измерению давления пара I от 177 до 234°К удовлетворительно выражаются ур-нием: $\lg p_{мм} = -(1823,225/T) - 11,51021\,\lg T + 0,007503762\,T + 36,185941$. Измерена теплота испарения I (ΔH (исп.) $= 4639 \pm 10$ *кал/моль*) Энтропия пара I при т-ре кипения при сравнении с величиной S, рассчитанной из спектроскопич. данных (РЖХим, 1954, 12404), дает величину барьера, препятствующего внутреннему вращению, 5300 *кал/моль*. См. также РЖХим, 1955, 51298. Ю. Т.

61002. Теплоемкость и энтропия уксуснокислого натрия. Стрелков И. И., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 551—553

Исследована температурная зависимость теплоемкости C_p безводн. уксуснокислого натрия от 13,4 до 293,2° К (73 точки; приводятся таблица и график). Описывается методика измерений; при $T < 150°$ К точность 1,5%, при более высоких т-рах 2—3%. При 21,1° К имеется острый максимум C_p. Значения C_p ниже 13,3° К получены экстраполяцией по T^3-закону с $\theta = 120,2°$ К (найдено из значений C_p в области 15—21° К). По полученным данным вычислены значения $S_{298°\,K} = 29,42$ энтр. ед. и $(S / C_p)_{T=298.16°\,K} = 1,29$. В. У.

61003. Термодинамика растворов мочевины и теплота образования пептидной водородной связи. Шелман (The thermodynamics of urea solutions and the heat of formation of the peptide hydrogen bond. Schellman John A.), Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Sér. chim., 1955, **29**, № 14—15, 223—229 (англ.)

По теории р-ров в-в с дипольными молекулами, в которой отклонения от идеальности связывается с дальнодействующими электростатич. взаимодействиями между диполями, теплота растворения в H_2O в-в сильно полярных должна быть положительна. Тот факт, что теплота растворения мочевины (М), являющейся таким в-вом, отрицательна, автор предлагает объяснять доминирующим значением короткодействующих взаимодействий, а именно: образованием межмолекулярных водородных связей. В основу расчета кладутся константы равновесия $K_1, K_2, \ldots$ р-ций ассоциации $M + M \rightleftarrows M_2$. $M_2 + M \rightleftarrows M_3$ и т. д. Предполагается, что в разведенных р-рах все K_i равны, что дает лучший результат, чем предположение об отсутствии высших (кроме M_2) полимеров. Получено ур-ние $1 - \varphi = Km\varphi^2$, где φ — осмотич. коэфф., m — стехиометрич. моляльность. Анализ эксперим. данных (Gucker F., Pickard W., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 26, 1464; Scatchard G., Hamer W., Wood S., J Amer. Chem Soc., 1938, 60, 3061) подтверждает линейную зависимость между $1 - \varphi$ и $m\varphi^2$, причем из этих данных $K = 4,1 \cdot 10^{-2}$. Эта величина совместно с эксперим данными о теплоте разведения р-ров М позволяет вычислить теплоту ассоциации $\Delta H = -2090$ *кал*; $\Delta F° = 1990$ *кал* и $\Delta S° = -13,7$ энтр. ед. Если при ассоциации двух молекул образуется j водородных связей, то энергия образования одной связи равна $H = \Delta H / j$; приводятся доводы в пользу того, что j может быть равно только 1 или 2, так что вообще имеется смесь из n_1 парных молекул с 1 связью и n_2 — с 2 связями, причем $n_2/n_1 = \exp[-(H - T\Delta S_r)/RT]$, где ΔS_r — энтропия замыкания кольца в парной молекуле при образовании второй связи. Предполагается, что ΔS_r лежит между —3 и —6 энтр. ед., что дает $H \approx -1500$ *кал*. Это значение может быть принято в качестве первого приближения (только в случае водн. среды) для пептидной водородной связи, играющей большую роль в теориях структуры протеинов, поскольку последние содержат группы, почти идентичные с группами в молекуле мочевины. В. У.

61004. Осмотическое давление. Баббит (Osmotic pressure. Babbitt J. D.), Science, 1955, **122**, № 3163, 285—287 (англ.)

Из термодинамич. соотношений и исходя из следующих двух определений осмотич. давления (P): 1) P — гидростатич. давление, необходимое для прекращения диффузии молекул р-рителя через мембрану; 2) P — давление молекул растворенного в-ва на мембрану, автор вывел тождественные ур-ния следующего вида $P = RT/V \ln \lambda_1^0/\lambda_1$, связывающие P с т-рой, с парц молярным объемом р-рителя (V) и с активностями молекул р-рителя в р-ре (λ_1) и в р-рителе (λ_1^0). Н Х.

61005. Определение температурного коэффициента давления азота. Гордов А. Н., Киренков И. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1955, вып. 25, 31—34

Измерено давление чистого азота, заполняющего рабочую систему газового термометра постоянного объема, при т-рах таяния льда (P_0) и кипения воды ($P_к$). Рассчитаны температурные коэфф. давления азота при постоянном объеме: $\alpha_v = P_к - P_0 / t_к P_0$, где t_k — т-ра кипения воды. На основании измерений $\alpha_к$ при различных значениях P_0 (317, 501, 733, 894 *мм* рт. ст.) методом наименьших квадратов найдена зависимость $\alpha_к$ от начального давления в системе: $\alpha_v = (0,0036609 +$

$+0{,}129 \cdot 10^{-7} P_0$) 1/град. Поскольку $\alpha_u = \lim \alpha_v$ при $P_0 \to 0$ (α_u — температурный коэфф. давления идеального газа) и так как $1/\alpha_u = T_0$ (T_0—т-ра таяния льда), найдено: $T_0 = 273{,}16 \pm 0{,}02°$ K. И. С.

61006. **Термодинамическое изучение процесса образования трехбариевого силиката. Чачанидзе Г. Д.**, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1953, № 28, 115—121 (рез. груз.)

На основании литературных данных (Брицке Э. В., Капустинский А Ф. и др., Термические константы неорганических веществ, 1940; Киреев В. А., Ж. физ. химии, 1948, 22, 847; Августиник А. И., Физическая химия силикатов, 1947; Grube, Trucsess, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1931, B203, 75) рассчитаны стандартные свободные энергии ΔF р-ций: $3BaCO_3 + SiO_2 = Ba_3SiO_5 + 3CO_2$ (1), $BaSiO_3 + 2BaCO_3 = Ba_3SiO_5 + 2CO_2$ (2), $Ba_3SiO_5 = Ba_2SiO_4 + BaO$ (3). Для р-ций (1), (2), (3) ΔF (1) $= 128276 - 4{,}53T\ln T + 0{,}0074\,T^2 - 97{,}5\,T$; $\Delta F(2) = 92167 - 0{,}64T \ln T + 0{,}00399\,T^2 - 80T$; ΔF (3) $= 10889 - 7{,}04T \ln T - 0{,}00022T^2 + 47{,}2\,T$. Приведены значения ΔF при различных т-рах. Р-ция (1) возможна при т-рах порядка 750—800° K и при 1150—1200° K протекает до конца; р-ция (2) идет до конца при т-рах выше 1300° K и может быть использована в производстве трехбариевого силиката; р-ция (3) возможна лишь при т-рах выше 1800° K. И. С.

61007. **Применение констант равновесия для расчета термодинамических величин. Часть II. Хаулетт** (The use of equilibrium constants to calculcate thermodynamic quantities. Part II. Howlett K. E), J. Chem. Soc., 1955, June, 1784—1789 (англ.)

Описанным ранее методом (часть I, J. Chem. Soc., 1951, 1409) изучены равновесия в газообразных системах хлорэтил (I) — этилен (II) — хлористый водород (III) и хлоризопропил (IV) — пропилен (V) — III соответственно в интервалах 175—255 и 60—210° C. Катализатор — смесь хлоридов Ni, Co и Cd, распыленная на стеклянной вате,— давал возможность достигнуть равновесия за несколько часов. Равновесные конц-ии определялись измерением давления и конденсацией продуктов при —190°C с последующим титрованием III. Найдено, что для I $\lg K_p = (17\ 440/4{,}575\ T) - 6{,}88_5$, для IV $\lg K_p = (17\ 540/4{,}575T) - 7{,}56_3$. Из изменения K_p с т-рой найдены изменения энтропии, сопровождающие гидрохлорирование: для II $\Delta S^0_{385°K} = -34{,}60$, для V $\Delta S^0_{473°K} = -31{,}50$ энтр ед. Значения ΔS при гидрохлорировании вместе с величинами S для II, III и V позволили рассчитать энтропию для I ($S^0_{385°K} = 79{,}91$) и для IV ($S^0_{473°K} = 74{,}38$ энтр. ед.). Сравнением эксперим. значений S для I и IV с энтропией, рассчитанной статистически для жестких молекул, получены энергетич. барьеры, препятствующие свободному внутреннему вращению для I $v = 2200$ *кал/моль*, для II $v = 2900$ *кал/моль* (на метильную группу). По мнению автора, полученная им высота энергетич. барьеров не может считаться точной из-за чрезвычайной чувствительности v к изменениям эксперим. значений ΔS; несомненен лишь правильный порядок величин v. Значения v использованы для расчета S, C^0_p и теплоты образования I и IV в интервале 298—700° K. Из теплот р-ций определена энергия диссоциации связи C — Cl, соответственно равная для I и IV 80,1 и 80,5 *ккал/моль* (при 298° K). Ю. Т.

61008. **О восстановлении окиси цинка окисью углерода и водородом. Герлах, Кнакке** (Über die Reduktion des Zinkoxyds mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Gerlach J., Knacke O.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 6, 275—278 (нем.)

Из термодинамич. данных рассчитана зависимость констант равновесия K от абс. т-ры T для р-ций, протекающих при восстановлении ZnO: $ZnO + CO = Zn$ (ж) $+ CO_2$, $\lg K = -3650/T + 0{,}88$; $ZnO + CO = Zn$ (пар) $+ CO_2$, $\lg K = -10\ 000/T + 7{,}40$; $2CO = C + CO_2$, $\lg K = +8500/T - 8{,}41$; $ZnCO_3 + H_2 = ZnO + CO_2$, $\lg K = -2800 + 7{,}99$; $ZnO + H_2 = Zn$ (ж) $+ H_2O$, $\lg K = -9600/T + 2{,}70$; $ZnO + H_2 = Zn$(пар) $+ H_2O$, $\lg K = -15\ 600/T + 7{,}80$. Кинетика восстановления ZnO с помощью CO и H_2 изучалась в интервале т-р 500—700° в вакуумной установке по изменению давления CO или H_2 при постоянном вымораживании остальных газообразных реагентов. Скорость поверхностной р-ции подчиняется ур-нию $V = A \exp(-E/RT)$ [B] *моль* Zn на 1 *см²сек*. Для B = CO $A = 240$, $E = 11\ 450$ *кал/моль*; для B = H_2 $A = 890$, $E = 12\ 800$ *кал/моль*, [B] — в *моль/см³*. А. Р.

61009. **Давление пара рения. Шервуд, Розенбаум, Блохер, Кемпбелл** (The vapor pressure of rhenium. Sherwood E. M., Rosenbaum D. M., Blocher J. M., Jr, Campbell I. E.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 11, 650—654 (англ.)

Описанным ренее методом (Langmuir I., Phys. Rev., 1913, 2329; Blocher J. M, Campbell I E., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 4040) определено давление паров Re в интервале 2200—2725°. Полученные данные в исследованной области выражаются ур-нием: $\lg P_{атм} = 7{,}5237 - 40865/T$. На основе литературных и полученных данных, рассчитаны теплота сублимации Re при 0° K $\Delta H^0_0 = 187$ *ккал/моль* и т. кип. 5630°. Н. А.

61010. **Определение плотности жидкого бромпентафторида. Банкс, Маддок** (The determination of the density of liquid bromine pentafluoride. Banks A. A., Maddock J. J.), J. Chem. Soc., 1955, August, 2779—2781 (англ.)

Прежние измерения (Ruff, Menzel, Z. anorg. Chem., 1931, 202, 49) плотности жидкого BF_5 повторены с более совершенной эксперим. методикой и для более широкой области т-р (12 значений от —15° до + 76°). Результаты описываются ур-нием $d_t = 2{,}5509 - 3{,}484 \cdot 10^{-3}\,t - 3{,}45\ 10^{-6}t^2$. Приводятся вычисленные по этому ур-нию значения d_t для т-р от —20° до +80° с интервалом 10°. При вычислениях использовано предложенное предыдущими авторами ур-ние для давления пара. Описываются аппаратура и методика. В У.

61011. **Исследование продуктов испарения окислов щелочноземельных металлов. II. Пельховнч** (A study of the evaporation products of alkaline — earth oxides. II. Pelchowitch I.), Philips Res. Repts, 1954, 9, № 1, 42—79 (англ.)

С помощью построенного автором масс-спектрометра (РЖХим, 1955, 52341) исследовались явления испарения в системах из окислов щелочноземельных металлов, покрывающих металлич. нить, нагреваемую электрич. током. BaO испаряется главным образом в форме окисла, если она нанесена на Pt или Ni или если смесь ее с CaO и SrO нанесена на Pt. При высоких т-рах в системе BaO — Pt может быть измерен ионный ток Ba_2O_2. Главным продуктом испарения в системах SrO — Pt, CaO — Pt и BaO — Pt является свободный элемент, сопровождаемый окислом и отдельными ионизированными атомами металлов. Неожиданные результаты были получены при представлении зависимости ионного тока I от т-ры образца $T°$K ур-нием вида $I = -A/T + B$. Для всех систем, содержащих BaO на Pt, кривые скорости испарения представлены двумя прямыми, пере

секающимися при 1250°K; аналогичные явления наблюдались и для других систем. Исследование зависимости электрич. сопротивления указанных окислов от т-ры показало, что все отмеченные точки изменения хода кривых скорости испарения ясно проявляются и для сопротивления. Отмечено различие между Pt и Ni в качестве металла, на который наносятся окислы. В. С.

61012. **Физические свойства $(CH_3)_3P$, $(CH_3)_3As$, $(CH_3)_3Sb$ и $(CH_3)_3Bi$.** Лонг, Сакман (Physical properties of the trimethyls of phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. Long L. H., Sackman J. F.), Research, 1955, 8, № 5, S23—S24 (англ.)

Определены давления насыщ. пара в интервале от —25 до +15°, т-ры плавления и плотности при 10° жидких $(CH_3)_3P$ (I), $(CH_3)_3As$ (II), $(CH_3)_3Sb$ (III) и $(CH_3)_3Bi$ (IV) специально приготовленных образцов высокой чистоты. Зависимость P от T представлена (с точностью 0,3 *мм*) ур-нием $\lg P = -(A/T) + B$; постоянные A и B соответственно равны: I 1512; 7,7329; II 1563; 7,7119; III 1709; 7,7280; IV 1816; 7,6280. Т-ры кипения (в °С; экстраполяция): I 38,4; II 50,4; III 79,4; IV 109,3°С; точки плавления: I — 85,9; II — 87,3; III — 87,6; IV — 107,7°С. Плотности I $0{,}748 \pm 0{,}002$; II $1{,}150 \pm 0{,}004$; III $1{,}528 \pm 0{,}004$; IV $2{,}313 \pm 0{,}007$. Вычислены значения теплот парообразования (*ккал/моль*): I 6,92; II 7,15; III 7,82; IV 8,31 и констант Трутона. Найденные величины сопоставлены с литературными данными, а также со свойствами $(CH_3)_3N$. М. К.

61013. **Упругость пара водных растворов серной кислоты.** Тарасенков Д. Н., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 10, 1098—1103

Статическим методом с помощью дифференциального тензиметра измерены, табулированы и представлены графически значения давления (p) пара для 14 конц-ий водн. р-ров H_2SO_4 в интервале 10,02—83,28% H_2SO_4 и 0°—100° (49 изотерм). Приведена таблица сглаженных значений p для конц-ий 5—85% (через 5%) и т-р 0°—100° (через 5°). Показана справедливость ф-лы $\lg p = A - B/T$, где A и B — коэфф., постоянные для каждой конц-ии. Относительно значительные расхождения сглаженных значений p с опытными наблюдаются при т-рах, близких к 0°, особенно для крепких р-ров, что объясняется недостаточной точностью примененного метода при измерении малых давлений пара. В. У.

61014. **Азеотропия в бинарных растворах. Система этилметилкетон — четыреххлористый углерод.** Фаулер, Норрис (Azeotropism in binary solutions: the ethyl methyl ketone — carbon tetrachloride system. Fowler R. T., Norris G. S.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 6, 266—270 (англ.)

Изучено равновесие пар — жидкость для системы этилметилкетон (I) — CCl_4 (II) при изобарных и изотермич условиях, используя видоизмененный «равновесный» дистиллятор Состав жидкой и парообразной фаз определялся по кривой плотности (d) — молекулярный состав, предварительно построенной из определений d смесей известного состава. При 760 *мм* рт. ст. азеотропная смесь содержит 66,2 мол. % II и кипит при 73,7°; состав ее изменяется до 71,0 мол.% II при 342 *мм* рт. ст. и 50°. Пользуясь указанным ранее соотношением (Brown I., Ewald A. H., Austral. J. Scient. Res., 1950, A3, 306), автор рассчитал свободную энергию компонентов (μ^E) и всей системы (G^E) и построил графики μ^E и G^E для изотермич. и изобарных данных. Графики $\mu_1{}^E - \mu_2{}^E$ в зависимости от молекулярного состава подчиняются соотношению Редлиха — Кистера (Redlich O., Kister A. T., Industr. Engng Chem., 1948, 40, 345), что свидетельствует о термодинамич. совместимости полученных результатов. Предложены ур-ния для расчета избытка свободной энергии системы: $G^E_{50^\circ} = x_1 \cdot x_2 (375{\cdot}90 x_1 + 380{\cdot}81 x_2)$ *кал/моль*, $G^E_{760\,мм} = x_1 \cdot x_2 (350{\cdot}75\, x_1 + 235{\cdot}83\, x_2)$ *кал/моль* (x_1 и x_2 — конц-ия I и II в жидкой фазе). Д. Т.

61015. **Исследование давления пара водных трехкомпонентных растворов.** Сарновский, Зыгадло (Badania nad przebiegiem, prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych. Sarnowski M., Zygadło J.), Przem. chem., 1953, 9, № 12, 608—610 (польск.)

Авторы наблюдали отклонение в величине давления пара для 3-компонентных систем следующего состава: $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$; $Ca(NO_3)_2 - KNO_3 - H_2O$; мочевина — хлориды Ca,Mg,Li — H_2O. Установлено, что давление пара 3-компонентного р-ра выше, чем давление пара исходного 53,3%-ного р-ра норвежской селитры, и ниже 40%-ного р-ра селитры. Найдено, что 45%-ный водн. р-р селитры является изобарич., т. е. при добавлении мочевины над таким р-ром не происходит изменения давления пара. Причиной того, что давление пара не изменяется при добавлении мочевины, является образование двойных солей и распределение воды между исходной солью и двойной солью, причем образующиеся сольваты имеют одинаковое давление пара. И. Б.

61016. **Точки превращения кристаллов бихромата аммония.** Жафре (Les points de transition des cristaux de bichromate d'ammonium. Jaffray Jean), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 17, 1114—1115 (франц.)

Удельная теплоемкость $Cr_2O_7(NH_4)_2$ обнаруживает три относительно резких максимума при 128, 144 и 268°K. Объем поликристаллич. образцов во всем исследованном интервале т-р от 115° K до комнатной изменяется непрерывным образом. Однако длина монокристаллич. образцов испытывает скачок при 128° K. В зависимости от ориентации изменяются как величина, так и знак этого скачка. Последнее приводит, повидимому, к тому, что в среднем объем не изменяется. При 155 и 268° K длина монокристаллич. образцов изменяется непрерывно, имеет лишь место скачок коэфф. линейного расширения. Делается вывод, что все три превращения относятся к фазовым превращениям второго рода. Ш. К.

61017. **Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов.** Горбачев С. В., Шлыков А. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 8, 1396—1403

Определена величина пересыщения ΔC для водн. р-ров солей KNO_3, KCl, KBr, K_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KJO_3 и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ при различных т-рах. Обнаружено, что в случае самопроизвольной кристаллизации солей из их пересыщенных р-ров среднее максим. переохлаждение есть величина постоянная при заданных условиях охлаждения. Относительное предельное пересыщение р-ров KNO_3, KCl, KBr, $K_2Cr_2O_7$, K_2SO_4, $KBrO_3$ и KJO_3 понижается с ростом т-ры вследствие большего прироста растворимости соли по сравнению с приростом предельной конц-ии. Для солей $KBrO_3$ и KJO_3 кристаллизация пересыщ. р-ров протекает в интервале 5,9—6,5°, и резко выраженной границы метастабильности для них не обнаружено. Р-ры $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ не кристаллизуются до —10°; р-р соли, содержавший 1—2% H_2O, сохранялся при —10° 2 месяца, не обнаруживая признаков кристаллизации. Авторы полагают, что опытный материал об устойчивости пересыщ. р-ров солей с конц-ией, близкой к предельной, противоречит воззрениям на пересыщ. р-ры как на микрогетерогенные системы. Процесс кристаллизации протекает в том случае, когда флюктуативно возникшая группировка из частиц растворенной соли определенного размера становится устойчивой. Подобная группировка может быть и не строго кристаллической. Если

отвод энергии от флюктуативной группировки будет происходить с большой скоростью, то образующаяся фаза может иметь аморфный или скрытокристаллич. характер. Для KNO_3 и KBr измерена зависимость времени начала кристаллизации от величины переохлаждения. При переохлаждениях, которые всего на 1° меньше предельного, время начала кристаллизации увеличивается в среднем до 10 час., а при 2° — до 10 суток и более. Л. Р.

61018. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. I. Основные уравнения для экстенсивных свойств превращающейся системы. Воронов А. В., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1771—1776

Выведены обобщенные ур-ния для экстенсивных свойств X системы, претерпевающей произвольное обратимое превращение — физическое (изменение структуры, фазовый переход 2-го рода и т. д.) или химическое (изомеризация, диссоциация и т. п. в однокомпонентной системе, любая хим. р-ция) — под влиянием изменения какой-либо обобщенной силы y_i: $(\partial X / \partial y_i)_{N, \nu, y_j} = N [(1-\alpha)(\partial \overline{X}_1 / \partial y_i)_{\nu, \alpha, y_j} + \alpha (\partial \overline{X}_2 / \partial y_i)_{\nu, \alpha, y_j} + \nu (\partial \overline{X}_3 / \partial y_i)_{\nu, \alpha, y_j} + \Delta \overline{X} (\partial \alpha / \partial y_i)_{\nu, y_j}]$, где N_1, N_2 и N_3 — числа единиц массы исходных в-в, продуктов превращения и побочных в-в (масса которых не меняется при превращении, напр. р-ритель); $\overline{X}_k = \partial X / \partial N_k$ — парц. величины, $\Delta \overline{X} = \overline{X}_2 - \overline{X}_1$; $N = N_1 + N_2$, $\alpha = N_2/N$ — степень превращения; $\nu = N_3 / N$. В. У.

61019. О правиле обратного подобия. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2420—2426

Для равновесия двух жидких фаз автором предложено правило «обратного подобия»: если в концентрационном треугольнике тройной системы с равновесием между двумя жидкими фазами провести прямую, параллельную стороне двойной преобладающей системы (этим термином обозначается та двойная система, в которой взаимодействие преобладает над таковым в двух остальных двойных системах), примерно посредине диаграммы, ограниченной кривыми растворимости то эта изоконцентрата разделит изотерму расслаиваемости на две ветви, которые качественно будут подобны друг другу, но обратны по своей кривизне и по расположению своих геометрич. элементов. Показаны области применения этого правила. В. А.

61020. К изучению термодинамических свойств сплавов меди и платины. Ассаяг (Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine. Assayag P.), Ann. Chimie, 1955, **10**, juillet-acût, 637—665 (франц.)

Исследовано термич. разложение CuO в отсутствие и в присутствии Pt. На основании последних данных о стандартной энтропии CuO уточнены термодинамич. константы р-ции $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (1) и р-ции образования CuO. По мнению автора, следует признать правильными полученные ранее результаты (Chiche P., Ann. Chimie, 1952, **7**, 361—398; Smyth F. H., Roberts H. S., J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 2582) относительно р-ции (1). Показано, что Pt может давать окись, сплавляясь с CuO при т-ре, для которой при том же давлении окись Pt не устойчива. Изучение диаграммы состояния системы Cu — Pt подтвердило найденную ранее (Schneider A., Esch U., Z. Elektrochem., 1944, 50, 290—301) область устойчивости структуры CuPt. При содержании 0—40% Cu и выше 800° устойчив твердый р-р. Рассчитана активность меди в сплавах Cu и Pt при содержании Cu 0—50 ат. % и т-рах 750—927°. Превращение, связанное с разупорядочением для структуры CuPt, является превращением первого рода. Н. К.

61021. Физическая химия стали. Термодинамика и структура растворов в жидком железе. Часть I. Теория. Часть II. Экспериментальные доказательства. Часть III. Эффекты взаимодействия между компонентами растворов. Часть IV. Проблема структуры. Китченер (Physical chemistry of steel Thermodynamics and structure of solutions in liquid iron. Part I. Theoretical bases. Part II. Experimental evidence. Part III. Interaction effects between solutes. Part IV. The problem of structure. Kitchener J. A.), Iron and Steel, 1954, **27**, № 11, 473—478; № 12, 523—526; 553—556; 1955, **28**, № 1, 3—7 (англ.)

Обзор. Библ. 60 назв. О. Г.

61022. Равновесная диаграмма твердое вещество — жидкость в системе аргон — криптон. Хисти (The solid — liquid equilibrium diagram of argon and krypton. Heastie R.), Nature, 1955, **176**, № 4485, 747—748 (англ.)

Исследовано $p = f(T)$, где p — давление пара системы аргон (I) — криптон (II) в области т-р ~60—115° K; на основании этих данных построены линии ликвидуса и солидуса. Результаты сопоставлены с данными, полученными ранее (Veith H., Schröder E., Z. phys. Chem., 1937, **A179**, 16) методом термич. анализа. I и II обладают полной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях. В области высоких конц-ий II система близка к идеальной, для меньших конц-ий II наблюдаются положительные отклонения. Измерения ниже линии солидуса (до 62° K для смесей, богатых I, и до 70° K для смесей, богатых II) не обнаружили фазовых превращений в этой области т-р. Расчет в предположении, что в системе проявляются межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, показывает, что ограниченная растворимость не должна иметь места в исследованном интервале т-р (РЖФиз, 1956, 19433); поскольку твердые р-ры имеют положительные отклонения от идеальных, возможно, что при низких т-рах I и II окажутся не растворимыми в твердом состоянии. Л. Р.

61023. Система $CaO - Fe_2O_3$. Чирилли, Бризи (Il sistema $CaO - Fe_2O_3$. Cirilli Vittorio, Brisi Cesare), Ann. chim., 1953, **43**, № 12, 779—789 (итал.)

В системе образуются соединения $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (т. пл. 1435° в атмосфере O_2) и $CaO \cdot Fe_2O_3$ (т. пл. 1245° в O_2). Определены эвтектич. точки. Исследование проводилось рентгенографич., оптич. и магнитным методами. Измерено равновесное давление O_2 над Fe_2O_3, $CaO \cdot Fe_2O_3 + Fe_2O_3$ и $CaO \cdot Fe_2O_3$ до т-ры 1470°. В. С.

61024. Система $CaSiO_3 - CaF_2$. Бок, Эландер (The system $CaSiO_3 - CaF_2$. Baak Tryggve, Ölander Arne), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1350—1354 (англ.)

Исследована фазовая диаграмма системы $CaSiO_3$ (I)—CaF_2: эвтектич. точка отвечает составу 41 мол% I и 1127°. По понижению точки затвердевания найдено, что происходит полимеризация I с образованием трисиликата $Ca_3Si_3O_9$, в котором, возможно, существует шестичленное кремний-кислородное кольцо. Рассчитаны коэфф активности компонентов смеси. В. Ф.

61025. Термический анализ системы $SeO_3 - H_2O$. Достал (Thermische Analyse des Systems $SeO_3 - H_2O$. Dostál K.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1033—1040 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 39002.

61026. Зависимость растворимости бихромата калия от состава смеси легкой и тяжелой воды при 25°. Чжан Цин-лянь, Чжан Жу сэнь (重鉻酸鉀在 25° 的溶解度與輕水重水混合物組成的關係. 張青蓮, 張椿森), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 320—327 (кит.; рез. англ.)

Растворимость $K_2Cr_2O_7$ (I) при 25° в смеси тяжелой и легкой воды в зависимости от изотопного состава выражается ур-нием: $S_x = 0{,}1478 - 0{,}0540x + 0{,}0049x^2$, где S_x — растворимость I в *г* на 1 *г* р-рителя, содержащего x вес. долей D_2O; растворимость I в D_2O и HDO при 25° равна соответственно 0,0987 и 0,1208. Отмечается, что замена второго атома протия в молекуле воды на дейтерий меньше влияет на растворимость I, чем замена первого атома протия, что согласуется с аналогичными данными для плотности, т-ры замерзания и плавления и ряда других свойств. Н. П.

61027. О вязкости смесей. Часть I. (Бинарная смесь жидкость — жидкость). Шукла, Бхатнагар (A note on viscosity of mixtures. Part I. (Liquid — liquid binary mixture). Shukla R. P., Bhatnagar), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 988 (англ.)

Предложено ур-ние для вязкости системы жидкость—жидкость: $(\eta)^{1/8} = d(x_1R_1 + x_2R_2 + \ldots + x_nR_n)/M$, где M — средний мол. вес, d — плотность смеси, x — молярная доля и R — реохор компонента; оно выведено из ур-ния Смита (Smith C. P., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 1736). Отклонение от эксперим. данных в среднем ~1% (максим. 4,4%). М. Ж.

61028. Правила, связанные с границами зон диаграмм растворимости тройных и четверных систем. Соле (Reglas referentes a los limites de zones en diagramas de solubilidad ternarios y cuaternarios. Solé J.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 12, 753—756 (исп.; рез. англ.)

Установлено несколько правил, основанных на свойствах треугольных диаграмм и применимых к тройным и четверным системам. Эти правила позволяют определить число измерений и природу геометрич. элементов, разделяющих две смежные зоны диаграммы растворимости, если указано число фаз в таких зонах и известно число компонентов системы. С. Р.

61029. Поверхностное натяжение расплавленных солей изоконцентрационного разреза (10 вес.% $MgCl_2$) системы $MgCl_2$—$CaCl_2$—KCl—NaCl. Стрелец Х. Л., Десятников О. Г., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 1, 40—44

Методом максим. давления газовых пузырьков измерено поверхностное натяжение расплавов изоконцентрационного разреза (10 вес.% $MgCl_2$) системы $MgCl_2$—$CaCl_2$—KCl—NaCl на границе с газовой фазой при т-рах порядка 1000° и соотношениях NaCl и KCl, равных 1 : 6, 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1, 6 : 1, а также в отсутствие NaCl и KCl. Построены концентрационные треугольники с линиями равных поверхностных натяжений для т-р 700 и 750°. И. С.

61030. Изучение азотной кислоты. XI. Клеменц (Zur Kenntnis der Salpetersäure. XI. Klemenc Alfons), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 100—109 (нем.)

Изучено равновесие в системе HNO_3—HNO_2—NO_2—N_2O_4—N_2O_3—NO—H_2O при 12,5 и 30°. Описаны методы расчета состава жидкой и газообразной фаз по результатам анализов и приведены таблицы парц. давлений N_2, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_3 и HNO_3 для конц-ий HNO_3 2,5—24 н. Сообщение X см. Monatsh. Chem., 1952, **83**, 334. И. С.

61031. Взаимная смешиваемость перекиси водорода с диэтиловым эфиром. Миронов К. Е., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 91—92

Визуально-политермическим методом изучена растворимость H_2O_2 (I) в $C_2H_5OC_2H_5$ (II). Результаты подтверждают ограниченную смешиваемость этих в-в, причем слой, обогащенный I, собирается в нижней части сосуда. Ликвидус системы состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации II и I и пересекающихся в эвтектич. точке (—130°, 21% I). На ветви кристаллизации II не отмечено излома, который мог бы соответствовать кристаллизации двух его модификаций. На ветви кристаллизации I имеется область расслаивания с верхней крит. точкой (+46°, 78% I), охватывающая интервал конц-ий 60,9—96,2% I; обнаружена также тенденция к проявлению нижней крит. точки. В. У.

61032. Вязкость, электропроводность, коэффициент преломления и плотность жидких систем ацетамида с ортофосфорной и с дихлоруксусной кислотами. Тутунджич, Лилер, Косанович (Вискозитет електрична проводљивост, индекс преламања и густина течних система ацетамида са ортофосфорном и дихлорсирћетном киселином. Тутунџић Панте С., Лилер Милица, Касаџовић Бура), Гласник хем. друштва, 1955, **20**, № 2, 73—83 (серб.; рез. англ.)

Исследованы вязкость (η), электропроводность ($\varkappa$), показатель преломления (n) и плотность (d) двойных систем ацетамид (I)— ортофосфорная (II) и I — дихлоруксусная к-ты (III) при 25° в интервале конц-ий 0—70 мол. % I. В системе I — II η измерена лишь при 40°. Исследована также диаграмма равновесия системы I — II; обнаружено соединение состава 1 : 1 с т. пл. 46,5°. Образование этого соединения подтверждается характером изотерм η, n и d, тогда как $\varkappa$ равномерно убывает с переходом от II к I. В системе I—III имеется максимум при 40 мол. % I, что авторы объясняют возможностью образования соединений 1 : 1 и 1 : 2. Это заключение подтверждается характером изотерм n, d и $\varkappa$. Н. А.

61033. Каталитические галогениды. XIII. Взаимодействие хлористого галлия с этил-, изопропил-, *н*-пропил- и *трет*-бутилхлоридами. Ван, Браун (The catalytic halides — XIII. The interaction of gallium trichloride with ethyl, isopropyl, *n*-propyl, and *t*-butyl chlorides. Wong Robert, Brown Herbert C.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 6, 402—410 (англ.)

Фазовые диаграммы (упругость пара — состав) были определены для систем: C_2H_5Cl—$GaCl_3$ при —78,5; —64; —50 и —36° и *изо*-C_3H_7Cl—$GaCl_3$ при —64°. Твердая фаза в системе C_2H_5Cl—$GaCl_3$ соответствует 1 : 2-соединению $C_2H_5Cl : 2GaCl_3$; существование 1 : 1-соединения $C_2H_5Cl : GaCl_3$ доказано определением мол. веса. Теплота диссоциации: $C_2H_5Cl : Ga_2Cl_6 \rightleftarrows C_2H_5Cl$ (газ) + Ga_2Cl_6 (тв.) равна 9,74 *ккал/моль*, теплота растворения 1 : 2-соединения в C_2H_5Cl 5,0 *ккал/моль*, вычисленная точка плавления —29°. В системе *изо*-C_3H_7Cl—$GaCl_3$ обнаружены твердые соединения состава 1 : 1 и 1 : 2. Фазовые диаграммы для системы *н*-C_3H_7Cl—$GaCl_3$ при —46 и —80° не могли быть получены вследствие быстрой изомеризации *н*-$C_3H_7Cl \rightarrow$ *изо*-C_3H_7Cl, а для системы *трет*-C_4H_9Cl—$GaCl_3$ при —23° — вследствие выделения HCl. Скорость выделения HCl падает в ряду: *трет*-$C_4H_9Cl >$ *изо*-$C_3H_7Cl >$ *н*-$C_3H_7Cl > C_2H_5Cl$. В этом же ряду увеличивается образования ионов карбония, которое, по мнению авторов, лимитирует скорость выделения HCl. См. также РЖХим, 1955, 18783. О. К.

61034. Скорость звука в жидких смесях, компоненты которых образуют химическое соединение. Мелконян Л. Г., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 2, М., Изд-во МОПИ, 1955, 35—59

Интерферометрически измерены скорости (a) ультразвука (10^6 *гц*) в смесях разной конц-ии: анилин-фенол и фенол-паратолуидин (45—60°), анилин-ортокрезол (35—50°) и изоамиловый спирт-нитробензол от (25—45°). Показано, что возникновение соединения не обязательно

связано с аномальным изменением *a*. Определение молекулярной скорости звука ($R=a^{1/3}V_м$; $V_м$ — молекулярный объем) не дает возможности обнаружить возникновение в смеси хим. соединения. Наблюдаемое иногда изменение *R* с т-рой, повидимому, не связано ни с возникновением хим. соединения, ни с молекулярной ассоциацией. Результаты измерения скорости звука в бинарных смесях и их коэфф. вязкости η указывают на отсутствие однозначной связи между *a* и η: монотонное изменение *a* при изменении состава смеси может сочетаться с наличием экстремума на изотермах η. На основании акустич. измерений вычислены постоянные *a* в ур-нии Ван-дер-Ваальса. Возникновение в смеси хим. соединения не вызывает резких изменений величины *a*, что объясняется тем, что силы молекулярных взаимодействий, по мнению автора, имеют другую природу, чем силы, обусловливающие возникновение хим. соединения. Б. К.

61035. Исследование зависимости поглощения ультразвуковых волн от температуры и концентрации в смесях нормальных органических жидкостей. Дмитриева Н. А. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 2. М., Изд. МОПИ, 1955, 117—134

Оптическим методом с использованием фотоэлемента и резонансного усилителя фотоэлектрич. тока измерены коэфф. поглощения α ультразвука (УЗ) в смесях C_7H_8-CCl_4 разной конц-ии в интервале т-р от —35 до +75° частот ν 6—18 *Мгц*. В исследованной области частот α/ν^2=const. Поглощение УЗ возрастает с увеличением т-ры как в чистых жидкостях, так и во всех изученных смесях, в то время как классич. теория, не учитывающая объемной вязкости η′ приводит к обратной температурной зависимости. Во всех случаях найденные значения α/ν^2 превышают значения, вычисленные по классич. теории. Характер изменения (α/ν^2) (эксп.) и (α/ν^2) (теор.) с конц-ней не одинаков. Наблюдения хорошо согласуются с расчетами поглощения (расхождение не превышает 6—8%), произведенными согласно релаксационной теории (Pinkerton J M., Proc., Phys. Soc., 1949, **B—62**, 126—141). В области низких т-р согласие теории с опытом несколько лучше, чем в области высоких. На основании данных о поглощении звука вычислены значения коэфф. объемной вязкости η′. Согласно эксперим. данным η′ изменяется с т-рой так же, как и α. Зависимости η и η′ от конц-ии различны. Дан краткий обзор исследований поглощения УЗ в жидких бинарных смесях. Б. К.

61036. Объемное поведение системы метанол — *н*-бутан. Петти, Смит (Volumetric behavior of the methanol — *n*-butane system. Petty L. B., Smith J. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1258—1265 (англ.)

Методом, описанным ранее (Walters C. J., Smith J. M., Chem. Engng Progr., 1952, 48, 337), определены *p*—*V* кривые для системы метанол (I)—*н*-бутан (II). Измерения проведены при т-рах 49,71, 93,116 и 138° и давлениях от 1 до 36 *ат* для чистых **I**, **II** и смесей, содержащих 0,25; 0,50 и 0,75 мол. долей **II**. Результаты представлены графиками остаточный объем (α) — давление, где $\alpha = RT/p - V$, и значения α использованы для расчета мольных объемов смесей. Рассчитаны парц. объемы **I** и **II** в газовой фазе. При 138°, низких давлениях и малой конц-ии **II** отклонения от законов идеальных р-ров для данной системы такие же по величине, как и отклонения от законов идеальных газов; аналогичное явление наблюдается и в области малых конц-ий **I**. Объем системы **I**—**II** можно рассчитать с ошибкой, не превышающей 4%, применяя законы Амага и Дальтона. Определены т-ры конденсации (по изломам на кривых α — *p*) и т-ры кипения (изломы на кривых мол. объем —*p*). Ю. Т.

61037. Растворимость в воде и теплоты кристаллизации сахарозы и α-D-метилглюкозида. Уайз, Николсон (The solubilities and heats of crystallisation of sucrose and methyl α-D-glucoside in aqueous solution. Wise W. S., Nicholson E. B.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2714—2716 (англ.)

Описанным ранее методом (Dauncey, Still, J. Appl. Chem., 1952, 2, 399) определены растворимости сахарозы (I) и α-D-метилглюкозида (II) в интервалах 18—90° и 18—78° соответственно. Определение т-ры насыщения р-ра продолжалось несколько минут, в неблагоприятном случае за это время ~0,02% I подвергалось инверсии. Эксперим. данные для I и II соответственно выражены ур-ниями: $C=62{,}77+0{,}1706t+0{,}000344t^2$ и $C=44{,}68+0{,}2495t+0{,}00120t^2$, где *C*— конц-ия насыщ. р-ра в *г* на 100 *г* р-ра, а *t*—т-ра в °С. Из полученных значений растворимости и известных активностей I (Harned, Owen, Physical chemistry of electrolytic solutions, New York, Reinhold, 1950, 289 p.) и II (Berkeley и др., Phil. Trans, 1919, **A 218**, 295), опубликованным ранее методом (Williamson, Trans. Faraday Soc., 1944, **40**, 435) вычислены теплоты кристаллизации (в *кдж/моль*): I 25° 12,2; 60° 18,8; 90° 31,8 и II 30° 15,5; 60° 18,5; 90° 31,0. В. К.

61038. Плотности и показатели преломления растворов этиленгликоля в воде. Фогг, Хиксон, Томпсон (Densities and refractive indexes for ethylene glycol — water solutions. Fogg Edward T., Hixson A. Norman, Thompson A. Ralph), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1609—1611 (англ.)

Исследованы плотность и коэфф. преломления системы этиленгликоль (I) — вода. Получены данные, позволяющие определять состав по плотности с погрешностью ±0,11 вес.% и по показателю преломления— до ±0,03 вес.%. В К.

61039. Система $BaBr_2$— $CO(NH_2)_2$— H_2O (Реохор, парахор и молекулярная рефракция). Панде, Бхатнагар (The system $BaBr_2$— $CO(NH_2)_2$— H_2O (Rheochor, parachor and molekular refraction). Pande C. S., Bhatnagar M. P.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 147—152 (англ.)

На основании полученных ранее данных по вязкости (η), поверхностному натяжению (γ) и показателю преломления (*n*) для системы карбамид (I)—$BaBr_2$ (II) (РЖХим, 1956, 3650, 3651), рассчитаны парахор (*P*), реохор (*Rh*) и мол. рефракция (*R*) р-ров и изменение этих свойств в зависимости от конц-ии I. Кривые *Rh*, *P* и *R* обладают 4 изломами в точках, отвечающих образованию соединений $2BaBr_2CO(NH_2)_2$, $BaBr_2CO(NH_2)_2$, $BaBr_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ и $BaBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, однако эти изломы выражены не так резко, как на изотермах η, γ,*n*. Рассчитаны *P*, *Rh* и *R* для растворенного в-ва на основе предположения об аддитивности этих свойств для р-ра; в этом случае изотермы имеют более резкие изломы и соответствуют точно таким же стехиометрич. соотношениям I и II. Ю. Т.

61040. Система BaJ_2— $CO(NH_2)_2$ — H_2O (Проводимость и вязкость). Панде, Бхатнагар (The system: BaJ_2— $CO(NH_2)_2$— H_2O (Conductivity and viscosity). Pande C. S., Bhatnagar M. P.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 153—156 (англ.)

В продолжение исследований авторов (РЖХим, 1955, 20991, 31435; 1956, 3650, 3651, 3652) по комплексообразованию между мочевиной (I) и галогенидами бария изучены проводимость (σ) и вязкость (η) смешанных р-ров I и BaJ_2. Данные по измерению σ и η при 40±0,05° представлены в виде графиков состав — свойство. Кривые σ и η обладают пятью изломами при конц-иях, соответствующих образованию соединений: $2BaJ_2 \cdot CO$-

$(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot 3CO(NH_2)_2$, $BaJ_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$. Ю. Т.

61041. Исследование нестабильных равновесий между жидкими фазами. IV. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1640—1645

Изучены равновесия в системе пикриновая к-та (I)— салициловая к-та (II) — вода (III). Двойные системы: 1) I—II. Обнаружена область стабильного равновесия между жидкими фазами с верхней крит. точкой; 2) II—III. Обнаружена область нестабильного равновесия между жидкими фазами с верхней крит. точкой, над ней имеется почти горизонтальный участок кривой кристаллизации; 3) I—II. Система гомогенна в стабильном и нестабильном состоянии. В системе обнаружен пикрат, молекулярного состава 1 : 6(21,64% пикриновой к-ты), устойчивый в жидкой фазе. Исследование проведено политермич. методом; на основании полученных политерм построены изотермы для 65, 68, 70, 80 и 90°, проекции которых сведены на треугольнике состава тройной системы При температурах 70, 80 и 90° изотермы расслаивания располагаются в виде двух отдельных бинодальных кривых При 68,5° эти кривые соприкасаются, а при более низких т-рах, сливаясь, образуют сингулярное синклинальное ребро, проходящее по прямой, соединяющей вершину воды с полюсом состава пикрата (1 : 6). Сообщение III см. РЖХим, 1955, 11288. Н. Д.

61042. Распределение нитрата уранила между водой и метилизобутилкетоном в присутствии нитрата аммония. Сельми (La ripartizione del nitrato di uranile fra acqua e metil-isobutil-chetone in presenza di nitrato ammonico. Selmi Luciano), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 874—877 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучалось распределение нитрата уранила (I) между водой и метилизобутилкетоном в присутствии NH_4NO_3 при 18°. На основе полученных опытных данных определен ход изменения коэфф. распределения в зависимости от конц-ии NH_4NO_3 и конц-ии исследуемого р-ра I. Н. А.

61043 К. К изучению гидридов металлов. Система лантан — водород. Дрейфус (Contribution à l'étude des hydrures métalliques. De système lanthane — hydrogene. These. Dreyfus Bertrand., Paris, Masson, 1955, 145, № 1, 6) (франц.)

61044 Д. Термодинамическое исследование тройных трехфазных систем: твердая фаза — раствор — пар. Берец Э. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1954

61045 Д. Самодиффузия в жидкостях: концентрационная зависимость в бинарных растворах. Джонсон (Self-diffusion in liquids: concentration dependence in binary solutions. Johnson Paul Amos. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1811 (англ.)

61046 Д. Термодинамическое изучение некоторых спиртов и фенолов. Манчестер (A thermodynamic study of some alcohols and phenols. Manchester Kenneth Edward. Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1737 (англ.)

61047 Д. Термодинамические измерения дихлоридов и окислов редкоземельных элементов; микрокалориметр. Стаблфилд (Thermodynamic measurements of rare earth dichlorides and oxides: a microcalorimeter. Stubblefield Cedric Taylor. Doct. diss., State Univ. Iowa, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1180 (англ.)

61048 Д. Теплота смешения жидкостей. Шнейбл (Heat of mixing of liquids. Schnaible Harold William. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1813 (англ.)

См. также: Фазовые переходы 60815, 60852, 60854, 60855, 60861, 60866, 60887, 60890, 60891, 60944, 60951, 60956, 60969, 61247, 61719, 62235. Термохимия 60728, 60729, 60734. Термодинамика кристаллов 60885, 60886, 60909, 60918, 60927; жидкостей и газов 60971, 60983, 61245 Равновесия 60830, 61079, 61138, 61140, 61244, 61264, 61268, 61374. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 61095; неорганич. 60789, 60853, 60924, 60934, 62231, 62232, 62234, 62253 — 62255; органич. 61130, 61132, 61133. Приборы и методы 62004 — 62008. Др. вопр. 60827, 60939, 60957, 61055, 61154, 61156, 61157, 61204, 61210, 61255, 61266, 62233, 63934

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

61049. Механизм и скорость реакции вблизи равновесия. Пенелу (Vitesse de reaction et mécanisme au voisinage de l'équilibre. Péneloux André), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 758—760 (франц.)

Полученное ранее (РЖХим, 1955, 42548) ур-ние для скорости элементарной р-ции вблизи равновесия обобщается для случая сложной р-ции, состоящей из ряда последовательных или ряда параллельных элементарных р-ций Е. Н.

61050. Диффузия и химические реакции. II. Уравнения для систем, в которых происходит перенос вещества между двумя прилежащими областями. О'Салливан (Diffusion and simultaneous chemical reactions: II. The equations of those systems in which transport occurs from one region to an adjoining region. O'Sullivan D. G.), Bull. Math. Biophys., 1955, **17**, № 4, 243—255 (англ.)

Рассматриваются две соприкасающиеся пространственные области, общая граница которых является полупроницаемой перегородкой, обладающей в общем случае сопротивлением для диффузии Через остальные границы диффузии не происходит и для них вводится граничное условие $\partial c/\partial n = 0$ Общий метод решения обобщенного ур-ния диффузии подобен опубликованному ранее (сообщение I, РЖХим, 1956, 25140). Рассмотрены также различные частные случаи. Развитая теория может быть применена для оценки точности определения расположения ферментов в органич. тканях методом окраски. Красящее в-во возникает при р-ции, катализируемой ферментами, а также может уничтожаться в р-ции первого порядка и диффундировать, в результате чего картина расплывается. При известном коэфф. диффузии и скорости р-ции возможно учесть это расплывание и сделать соответствующую поправку, улучшающую точность определения нахождения ферментов. Е. Н.

61051. Смещение максимума в диаграмме концентрация — время двух последовательных реакций первого порядка. Талат-Эрбен (Displacement of the maximum in the concentration — time diagram of two first-order consecutive reactions. Talât-Erben M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2445—2446 (англ.)

Теоретически рассмотрено смещение максимума кривой конц-ии промежуточного продукта при двух последовательных р-циях первого порядка $A \to B \to C$. Необходимым условием для возможности эксперим наблюдения этого эффекта является малая разность энергии активации этих двух р-ций. Е. Н.

61052. Стерические факторы радикальных реакций в химической кинетике. Степухович А. Д., Успехи химии, 1956, **25**, № 3, 263—287

Обзор. Библ. 43 назв. Э. Б.

61053. Скорость реакций типа $X^+ + YH = XH^+ + Y$ в газовой фазе. Стивенсон, Шислер (Rate of the gaseous reactions, $X^+ + YH = XH^+ + Y$. Stevenson D. P., Schissler D. O.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1353—1354 (англ.)

Определены поперечные сечения ряда вторичных процессов в ионном источнике масс-спектрометра. Величины констант скорости для процессов $D_2^+ + D_2 = D_3^+ + D$, $Ar^+ + H_2 = ArH^+ + H$, $Ar^+ + HD = ArH^+ + D$, $Ar^+ + DH = ArD^+ + H$, $Ar^+ + D_2 = AD^+ + D$, $CD_4 + CD_4^+ = CD_5^+ + CD_3$ равны соответственно ($\times 10^{-9}$): 1,4; 1.8; 0.6; 0,7; 1,4; 1,3 *см³/сек*. Порядок этих величин, а также независимость их от т-ры показывают, что р-ции идут при каждом столкновении. Из факта р-ций для Kr и CH_4 следует, что сродство Kr к протону больше 4,0 *эв*, а сродство метана к протону больше 5,0 *эв*. См. также Тальрозе В. Л., Любимова А. К., Докл. АН СССР. 1952, 86, № 5, 909. В. Т.

61054. Экспериментальное определение последовательности элементарных реакций атомов и радикалов. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 386—394

Описан метод эксперим. определения последовательности элементарных р-ций атомов и радикалов. С помощью этого метода возможно по конечным продуктам р-ции определить первичный акт взаимодействия атомов или радикалов (искусственно генерируемых) с изучаемой молекулой в условиях струи. Дано теоретич. обоснование метода и приведены эксперим. данные на примере р-ций атомов O с C_2H_6 и $HCHO$. Р. К.

61055. Пиролиз ацетона и теплота образования ацетильных радикалов. Шварц, Тейлор (Pyrolysis of acetone and the heat of formation of acetyl radicals. Szwarc M., Taylor J. Watson), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2310—2314 (англ.)

При пиролизе ацетона в струе толуола при 993—1101°K из летучих продуктов образуются CO, CH_4, C_2H_6 и кетен, последние два в кол-ве 3 и 10—15% от образовавшегося CO. Мономолекулярная константа скорости (вычислена по образованию CO) $k = 2{,}4 \cdot 10^{14} \exp(-72\,000/RT)$. Отношение выхода CH_4/CO меньше 2, а дибензила/CO около 0,5, что авторы объясняют взаимодействием CH_3 с бензильными радикалами. Отождествляя энергию активации E распада с энергией разрыва связи CH_3—$COCH_3$, авторы вычисляют ΔH образования CH_3CO (—10,8 *ккал/моль*). Д. К.

61056. Реакции метильных радикалов с ацетальдегидом. Додд (The reaction of methyl radicals with acetaldehyde. Dodd R. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 699—704 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 42599), измерялись скорости образования $CH_4(R_M)$ и $C_2H_6(R_E)$ при фотолизе (2900 и 3130 А) CH_3CHO при 391—564°K и давл. 10 *мм* рт. ст. Зависимость величины $\rho = R_M R_E^{-1/2} \cdot [CH_3CHO]^{-1}$ от $1/T$, построенная по полученным данным, а также по данным для давления CH_3CHO 25 *мм* рт. ст. (РЖХим, 1956, 57516), прямолинейна в области высоких т-р (E-8 *ккал/моль*); при низких т-рах наблюдается отклонение от прямолинейности. Автор считает, что единственным источником CH_4 при высоких т-рах является р-ция $CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$ ($k_1 = 10^{10,8} \cdot T^{1/2} \exp[-8000/RT]$), тогда как при низких т-рах становятся существенными р-ции на стенке и р-ция $CH_3 + CHO \rightarrow CH_4 + CO$, приводящие к наблюдаемым отклонениям от аррениусовской зависимости. З. М.

61057. Алкилнитриты: хемилюминесценция при разложении и родственные процессы. Грей (The alkyl nitrites: chemiluminescence in decomposition and related processes. Gray P.), Proc. Roy. Soc., 1954, **221**, № 1147, 462—479 (англ.)

Распад CH_3ONO и C_2H_5ONO изучался при 290—400°; измерялось крит. давление, выше которого распад сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ). Интенсивность ХЛ зависит от природы поверхности; ХЛ усиливается при повышении т-ры, при добавлении инертных газов, O_2, NO_2 и уменьшении отношения поверхности к объему реактора. В присутствии O_2 и NO_2 возможно взрывное протекание р-ции. Поэтому в смесях с O_2 и NO_2 измерялось как крит. давление возникновения ХЛ, так и пределы воспламенения (по давлению). Первый акт термич. распада алкилнитритов и алкилнитратов: $RO—NO \rightarrow RO\cdot + NO$; $RO—NO_2 \rightarrow RO\cdot + NO_2$, где $R—CH_3$, C_2H_5 и т. д. ХЛ при распаде обоих соединений автор связывает с образованием радикала $RO\cdot$. Получены значения теплот образования $\Delta H°$ для радикалов CH_3O и C_2H_5O: —0,5 и —9,0 *ккал/моль* соответственно. Значения $\Delta H°$ использованы для нахождения неизвестных ранее энергий диссоциации связей в соединениях, содержащих алкоксигруппы. Энергия связи C—O в алкоксирадикале 92, в простых эфирах 77 *ккал/моль*; O—H в спиртах 99,5 *ккал/моль*. И. Ш.

61058. Медленное окисление диэтилового эфира в газовой фазе. Леме, Уелле (Sur l'oxydation lente de l'éther diéthylique en phase gazeuse. Lemay André, Ouellet Cyrias), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 8, 1316—1327 (франц.)

При медленном окислении кислородом диэтилового эфира (I) (50, 67,90%) в пирексовом сосуде при T = 160—175° вблизи нижнего предела холодного пламени р-ция сопровождается сначала падением давления (стадия 1), а затем увеличением его (стадия 2). Для смеси 30% I стадия 2 отсутствует. На стадии 1 происходит полное израсходование O_2, протекающее по нулевому порядку, и образование перекисей, к-т и H_2O. На стадии 2 р-ция идет в отсутствие O_2, кол-во к-т продолжает медленно расти, кол-во перекисей медленно уменьшается, возрастает кол-во CO. Энергия активации стадии 1 равна 44—55 *ккал/моль* (для смесей различного состава) стадии 2 32—26 *ккал/моль*. Покрытие реакционного сосуда KCl уничтожает стадию 1. Добавление небольших кол-в NO в начале или в течение р-ции ингибирует стадию 1 и не влияет на стадию 2.0,6% NO уменьшает скорость в ~30 раз. С. П.

61059. Окисление формальдегида. Часть 1. Фотохимическая реакция и влияние поверхности. Хорнер, Стайл (The oxidation of formaldehyde. Part 1. The photochemica reaction and the influence of surface. Horner E. C. A., Style D. W. C.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1197—1201 (англ.)

В чистом и обработанном KCl кварцевом сосуде при 100° происходит медленная термич. гетерог. р-ция окисления CH_2O, имеющая первый порядок по CH_2O, нулевой — по O_2 и малый температурный коэфф. В пирексовом сосуде при 100° после проведения темновой гетерог. р-ции в продуктах обнаруживаются значительные кол-ва перекиси, образованию которой благоприятствует увеличение отношения CH_2O/O_2. Выше 310° окисление CH_2O происходит в основном гомогенно, причем покрытие поверхности KCl сильно ингибирует эту р-цию. В фотохим. р-ции (λ 2650 и 2537 А) в сосуде, обработанном KCl, квантовые выходы φ образования H_2, CO и HCOOH несколько падают при повышении P_{O_2} и когда P_{O_2} велико — не зависят от P_{CH_2O}. При 100° $P_{CH_2O} = 100$ и $P_{O_2} = 100$ *мм* рт. ст. $\varphi_{HCOOH} = 2{,}2$, $\varphi_{CO} = 1{,}1$ и $\varphi_{H_2} = 0{,}6$. В чистом сосуде при малых P_{O_2} φ сильно падает с повышением P_{O_2} и становится постоянным при дальнейшем увеличении давления. И. Ш.

61060. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. I. Влияние удлинения углеродной цепи алкильного радикала на скорость изотопного обмена галоидалкила с ионами галоида. II. Влияние изомеризации радикала и введения двойной связи на скорость изотопного обмена галоидалкила с ионами галоида. Нейман М. Б., Миллер В. Б., Шаповалов Ю. М., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 7, 1243, 1955, **29**, № 5, 892—897

I. Изучена кинетика р-ции изотопного обмена $RX+X^{*-} \rightleftarrows RX^{*}+X^{-}$, где $R=CH_3$, C_2H_5, *н*-C_3H_7, а $X=Br^{82}$ или J^{131}. Р-ция проводилась в р-рах C_2H_5OH, содержащих 10% H_2O, в области т-р 10—100°. Рассмотрена кинетика различных механизмов обмена и показано, что константа скорости сохраняет постоянство лишь при ионно-молекулярном механизме р-ции. Энергии (*ккал/моль*) и энтропии (энтр. ед.) активации равны для CH_3Br 17,5 и 19,5; C_2H_5Br 18 и 22,7; C_3H_7Br 18,4 и 22; CH_3J 15,4 и 19,5; C_2H_5J 19 и 17,4; C_3H_7J 19,3 и 13,3 Из полученных данных следует, что алкилиодиды обмениваются с J^- быстрее, чем алкилбромиды с Br^-. Удлинение углеродной цепи в радикале алкилгалогенида замедляет его изотопный обмен с ионами галоида. М. Н.

II. В 90%-ном р-ре этанола определены энергии активации в *ккал/моль* (первая цифра) и предэкспонент (*л/моль сек*) для следующих р-ций; 1) $(CH_3)_2CHBr+Br^{*-}$ (при 90—120°) 19,0 и 10^8; 2) $(CH_3)_2CHJ+J^{*-}$ (40—80°) 20,0 и $6\cdot10^9$; 3) $CH_2{=}CHCH_2Br+Br^{*-}$ (10—61°) 16,0 и $2,8\cdot10^8$. Полученные данные подтверждают предположение, что в случае ионно-молекулярных р-ций, связанных с инверсией конфигурации, скорость процесса в основном определяется энергетич. барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра между тремя заместителями. Замена двух атомов водорода в вершинах грани метильными радикалами замедляет изотопный обмен более, чем в 100 раз, и повышает энергию активации на 3—4,5 *ккал/моль*. Снижение энергии активации изотопного обмена и возрастание скорости р-ции при введении двойной связи в α, β-положение указывает на возможность протекания р-ции в случае аллилбромида без инверсии конфигурации по схеме: $Br^{*-}+CH_2{=}CHCH_2Br \rightarrow Br^{*}CH_2CH{=}CH_2+Br^{-}$. Б. К.

61061. Влияние ионов цинка на реакцию изотопного обмена между соединениями таллия различной валентности. Пенна-Франка, Додсон (Efeito dos ions cianeto na reação de troca entre os dois estados de oxidação do tálio. Penna-Franca Eduardo, Dodson Richard W.), Engenharía e quím., 1954, **6**, № 6, 1—10 (порт.)

Изучена р-ция изотопного обмена между $Tl^{204}ClO_4$ и $Tl(ClO_4)_3$ в водн. р-ре, содержащем $HClO_4$ или $NaClO_4$ и NaCN, при 30° в зависимости от конц-ии CN^-. Скорость р-ции уменьшается при малых конц-иях CN^-, проходит через минимум при $[CN^-]/[Tl^{3+}] \approx 3,5$ и быстро возрастает при увеличении этого отношения. Отрицательный катализ при малых конц-иях CN^- объясняется образованием низших комплексов $TlCN^{2+}$ и $Tl(CN)_2^+$, мало активных в отношении обмена с Tl^+; быстрое возрастание скорости р-ции после минимума связывается с образованием $Tl(CN)_3$ и $Tl(CN)_4^-$ и, возможно, TlCN и $Tl(CN)_2^-$, более реакционноспособных, чем Tl^+. Описаны метод получения $Tl^{204}ClO_4$ из нитрата с конц. $HClO_4$ (72%) и способ разделения хлоратов Tl^+ и Tl^{3+}. В. Щ.

61062. Катализ и индукция при окислительно-восстановительном титровании. VII. К стехиометрии химической индукции. Шлейхер (Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. VII. Zur Stöchiometrie der chemischen Induktion. Schleicher Alwin), Z. analyt. Chem., 1955, **145**, № 2, 102—105 (нем.)

Автор рассматривает ряд окислительно-восстановительных р-ций, выражаемых общим ур-нием: $a\cdot$окисл.$_1^{v_1}+b\cdot$восст.$_2^{w_1}=a\cdot$восст.$_1^{v_2}+b\cdot$окисл.$_2^{w_2}$, где a и b — стехиометрич. коэфф., v_1, v_2, w_1 и w_2—значения валентностей окислителя и восстановителя. Отношение a/b равно отношению изменений валентностей окислителя и восстановителя. Эти отношения соответствуют отношению движущих сил индуцирующего и индуцируемого процесса, т. е. индукционному отношению. Часть VI см. РЖХим, 1956, 54716. О. А.

61063. Окисление гидразина в растворе. Кан, Пауэлл (Oxidation of hydrazine in solution. Cahn John W., Powell Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2568—2572 (англ.)

Неравновесная смесь $N_2H_4+N_2^{15}H_4$ окислялась в присутствии JO_3^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, Ce^{4+}, $Ce^{4+}+Cu^{2+}$, MnO_4^-, Fe^{3+}, $Fe^{3+}+Cu^{2+}$, $S_2O_8^{2-}$ и масс-спектрометрически определялся изотопный состав (ИС) получающегося при р-ции N_2. ИС N_2, получающегося при окислении по схеме 4-электронного окисления $N_2H_5^+=4e^-+N_2+5H^+$, идентичен с ИС исходного N_2H_4, в то время как при 1-электронном окислении $N_2H_5^+=e^-+NH_4^++{}^1/_2N_2+H^+$ получается N_2 со степенью приближения ИС к равновесному, равной 50%. Сделан вывод, что в первом случае образование N_2 происходит через последовательность элементарных стадий, не включающих бимолекулярных превращений типа $N_2H_4+N_2H_4$, а во втором случае—через превращения такого типа. Измерены относительные скорости 1-электронного и 4-электронного окисления при р-ции $N_2H_4+Fe^{3+}$ и предложен механизм р-ции $N_2H_5^++Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}+N_2H_3+2H^+$. Г. К.

61064. Механизм гидролиза при карбонильном углеродном атоме. Бантон, Льюис, Ллуэллин (The mechanism of hydrolysis at carbonyl carbon. Bunton C. A., Lewis T. A., Llewellyn D. R.), Chemistry and Industry, 1954, № 38, 1154—1155 (англ.)

Теоретически рассмотрен механизм кислотно-основного гидролиза бензамида. Учтена возможность обмена атома O карбонильной группы с кислородом молекулы воды р-рителя. Л. О.

61065. Окисление органических сульфидов. I. Взаимодействие циклогексилметилсульфида с гидроперекисями в спиртах. II. Взаимодействие циклогексилметилсульфида с гидроперекисями в углеводородных растворителях. Бейтман, Харгрейв (Oxidation of organic sulphides. I. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in alcohols. II. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in hydrocarbons. Bateman L., Hargrave K. R.), Proc. Roy. Soc., 1954, **224A**, № 1158, 389—398; 399—411 (англ.)

I. Циклогексинилсульфид (**I**) нацело окислялся до циклогексилметилсульфоокиси гексенил- и *трет*-бутилгидроперекисями (**II** и **III**) в р-рах *трет*- и *н*-бутанола (**IV** и **V**), метанола (**VI**) и этиленгликоля (**VII**) в интервале т-р 20—100°. Окисление следует 1-му порядку как по **I**, так и по гидроперекиси. Скорость окисления в различных спиртах увеличивается в том же направлении, в котором растет кислотность р-рителя и, соответственно, добавление к-т сильно катализирует р-цию. Энергии и энтропии активации в ряду р-рителей **IV**, **V**, **VI** и **VII** уменьшаются для **III** от 17,5 до 12,7 *ккал/моль* и от —29 до —33 энтр. ед., а для **II** в р-рителях

V, VI и **VII**—от 15,1 до 11 *ккал/моль* и от —31,5 до —35 энтр. ед., соответственно. Обсужден возможный механизм окисления, причем предполагается, что действительными окислителями являются комплексы, образуемые гидроперекисями с донорами ионов H^+ Присутствие O_2 не оказывает влияния на кинетику окисления, что исключает радикальный механизм р-ции.

II. Окисление циклогексилметилсульфида (**VIII**) циклогексенилгидроперекисью (**IX**) в C_6H_6 нечувствительно к присутствию O_2 и следует 1- порядку по **VIII** и 2-му по гидроперекиси Присутствие CH_3COOH катализирует р-цию и уменьшает порядок по **IX** от 2 до 1. Предполагается, что окислителем в отсутствие к-ты является комплекс, состоящий из двух молекул гидроперекиси. В присутствии к-ты одна из компонент комплекса замещается молекулой к-ты, что делает его более реакционноспособным. Окисление **VIII** *трет*-бутилгидроперекисью (**X**) в C_6H_6 протекает на воздухе быстрее, чем в вакууме. При проведении р-ции в циклогексане катализ O_2 уменьшается, а в циклогексене и вовсе отсутствует. При катализе CH_3COOH окисление становится нечувствительным к присутствию O_2. В отсутствие O_2 порядок р-ции по **VIII** становится равным 0,7 в C_6H_6, 0,4 в циклогексане и 0,45 в циклогексене. Порядок по **X** остается равным 2 во всех р-рителях. Ингибиторы радикальных р-ций не влияют на кинетику окисления. В C_6H_6 в присутствии O_2 порядок по **VIII** выше, а по **X** ниже, чем без O_2, причем ингибиторы радикальных р-ций полностью подавляют катализ O_2. Для окисления **VIII**+**X** в присутствии O_2 предложен радикально цепный механизм. Г. К.

61066. Органические перекиси как источник катионов. Джемант (Organic peroxides as source of cations. Gemant Andrew), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 8, 454—460 (англ.)

В связи с изучением проблемы окисления жидкостей—электрич изоляторов (РЖХим, 1955, 280; 1956, 15934)—установлено, что процесс окисления ароматич. углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов и др) озоном в присутствии незначительных кол-в алифатич. к-т сопровождается очень большим возрастанием электропроводности (Э) жидкости (достигающей 10^{-9} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при окислении толуола в присутствии миристиновой к-ты), в то время как в отсутствие к-т. изменение Э незначительно. Эффект повышения Э наблюдается также при добавлении холестерола и не наблюдается в присутствии олеиновой и бензойной к-т, гексилового и цетилового спиртов, гептилового альдегида. Изучались УФ-спектры поглощения и величины магнитной восприимчивости углеводородов, подвергнутых окислению озоном в присутствии алифатич. к-т. Автор предполагает, что возрастание Э является результатом образования катионов при окислительном расщеплении промежуточных продуктов присоединения к-т к углеводородам. Н. Х.

61067. Влияние закона действующих масс и ионной силы при гидролизе дихлордифенилметана. Бенсли, Констам (Mass-law and ionic-strength effects in the hydrolysis of dichlorodiphenylmethane. Bensley B., Kohnstam G.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3408—3416 (англ.)

Изучена кинетика гидролиза дихлордифенилметана (I) в 75%-ном и 85%-ном водн ацетоне в присутствии разного кол-ва неорганич. хлоридов и бромидов при 0° и 24,76° и начальных конц-иях I 0,0025—0,02 *M*. Ионная сила р-ра не превышала 0,06 Не обнаружено обратимости р-ции гидролиза. Р-ция замедляется ионами Cl^- в большей степени в менее водн. р-рах. Ионизированные бромиды ускоряют р-цию. Все данные соответствуют протеканию р-ции по механизму $S_N 1$. Скорость гидролиза контролируется скоростью гетеролиза одной из связей C—Cl. Скорость ионизации и константа закона действующих масс α_0 больше, а константа ионной силы и энергия активации меньше для **I**, чем для хлордифенилметана в тех же условиях. По мнению авторов, эти данные согласуются с отдачей электрона от α-хлорзамещенного к реакционному центру. Увеличение α_0 при уменьшении ионизирующей силы р-рителя согласуется с определением α_0 как отношения скоростей ионной рекомбинации $R^+ + Cl^-$ и гидролиз иона R^+. Показано, что доля прямого сольволиза ионных пар (РЖХим, 1956, 3444) в общей р-ции пренебрежимо мала. А. Р.

61068. Ацидолиз этилдиацетоацетата. II. Действие ацетилацетоната кобальта. III. Значение изменения спиртовой компоненты диацетоацетатов в реакции с уксусной кислотой при катализе окисью магния. Брендстрём (The acidolysis of ethyl diacetoacetate. II. The effect of cobaltic tris-acetylacetonate. III. The importance of variation of the alcohol component of diacetoacetates in the magnesium oxide catalysed reaction with acetic acid. Brändström Arne), Arkiv kemi, 1954, **7**, № 1, 65—73; 89—94 (англ.)

II. Р-ция этилдиацетоацетата (I) с лед. CH_3COOH, катализированная ацетилацетонатом (II), изучалась при 120° путем определения выделяющегося CO_2. Изменение конц-ии **II** за счет восстановления $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ фиксировалось колориметрически. Накопление CO_2 следует автокаталитич. закону; накопление Co^{2+} в р-ре — закону: $[Co^{2+}]_t = [Co^{2+}]_\infty (1 - e^{-k_1 t})$ (1), где $[Co^{2+}]_t$ и $[Co^{2+}]_\infty$ — текущая и предельная конц-ии Co^{2+}, $k_1 = 1{,}44 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. Скорость накопления CO_2 в присутствии $Co(CH_3COO)_2$ и **II** описывается одним и тем же ур-нием $dx / dt = k_2 (a - x)(b - x)\sqrt{[Co]}$ (a и b—молярные доли CH_3COOH и **I** в начальный момент, x — молярная доля CO_2, k_2— константа скорости), если в первом случае под [Co] понимать конц-ию добавленного $Co(CH_3COO)_2$, а во втором вместо [Co] подставить выражение (1).

III. Определены константы скоростей (k) р-ций метил-(**III**), этил-(**IV**) и изопропил-(**V**) диацетоацетатов с лед. CH_3COOH в присутствии MgO при 120° и исходных конц-иях **III** — **V** 0,1 и CH_3COOH 0,2 M. Величины k, рассчитанные на 1 *ммоль* MgO для **III** — **V**, равны соответственно (10^{-3} *л / моль. мин*): 6,86; 5,32; 3,45. Предложен механизм процесса, включающий промежуточное образование внутрикомплексного соединения диацетоацетата с MgO. См. также РЖХим, 1955, 28516. Г. К.

61069. Реакции ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, катализированные третичными основаниями. Баллард, Бамфорд (Reactions of N-carboxy-α-amino-acid anhydrides catalysed by tertiary bases. Ballard D. G. H., Bamford C. H.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 381—387 (англ.)

Манометрическим методом исследована кинетика поликонденсации ангидрида N-карбокси-DL-фенилаланина (**I**) в присутствии три-*н*-бутиламина (**II**) в р-ре нитробензола при 25°. Показано, что в начальной стадии порядок р-ции относительно конц-ии **I** несколько выше, а относительно **II** — несколько ниже единицы. При низких конц-иях **II** (~10^{-3} *моль/л*) р-ция не доходит до конца, что, по мнению авторов, связано с нейтр-цией **II**, образующейся в ходе процесса замещенной 3-гидантоинуксусной к-той. Мол. веса полимеров возрастают при уменьшении конц-ии **II**, проходя через максимум при соотношении **I** : **II**=45, однако даже при высоких скоростях р-ции образуются сравнительно высокомолекулярные продукты. Высказано предположение о том, что механизм поликонденсации **I** в присутствии **II** аналогичен механизму поликонденсации этого соединения в присутствии солей слабых карбоновых

к-т (РЖХим, 1955, 28711), причем промежуточными продуктами в этом случае являются бифункциональные соединения с ангидридными и основными концевыми группами; поликонденсация этих промежуточных продуктов катализируется II. Рассмотрены р-ции, протекание которых может ограничивать рост полимерных цепей. А. П.

61070. Реакции сульфоновых эфиров. I. Изучение влияния заместителей на реакционную способность ряда сульфоновых эфиров. Робертсон (Reactions of sulphonic esters. I. A kinetic study of the effect of substituents for a series of sulphonic esters. Robertson R. E.), Canad. J. Chem., 1953, **31**, № 6, 589—601 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза паразамещенных метил-, этил- и изопропилбензолсульфонатов в CH_3OH, C_2H_5OH, $C_2H_5OH + H_2O$ и диоксан$+H_2O$ р-рах в интервале т-р 20—90°. Определены константы скорости, энергии активации и предэкспоненты соответствующих р-ций. Изучено влияние ионизирующей способности р-рителя и добавок сильного основания в р-р, а также влияние строения алкильного радикала и пара-заместителя эфира на скорость сольволиза. Из полученных результатов сделан вывод, что в зависимости от условий сольволиз может протекать либо бимолекулярным путем, либо по ионизационному механизму. Проведено подробное обсуждение и сравнение полученных данных с ранее опубликованными работами. Г. К.

61071. Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XL. Кинетика мутаротации *d*-камфор-β-сульфонатов *о*-, *м*- и *п*-хloranилина. Сингх, Амма (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution: Part XL. The kinetics of mutarotation of *d*-camphor-β-sulphonates of *o*-, *m*- and *p*-chloraniline. Singh Bawa Kartar, Amma M. K. P., Miss), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 4, B165—B170 (англ.)

Кинетика аномальной мутаротации *о*-, *м*- и *п*-хлоранилин-*d*-камфор-β-сульфонатов в р-ре $CHCl_3$ изучалась поляриметрически при 25—45°. Р-ция мономолекулярна, величина константы скорости $k \cdot 10^3$ (мин.$^{-1}$) при 25° составляет для *о*-0,4202, *м*- 0,3045, *п*-0,1212, энергия активации 2414, 2948 и 3785 *кал/моль* соответственно. Авторы заключают, что происходит мутаротация изученных в-в в соответствующие кетоимины, причем р-ция для *о*-соединения проходит почти до конца. Часть XXXIX см. РЖХим, 1956, 57286. А. Р.

61072. Кинетика реакций хлор-гетероциклических соединений с пиперидином и с ионами этоксида в этаноле. Чапман, Расселл-Хилл (Kinetics of the reactions of chloroheterocyclic compounds with piperidine and with ethoxide ions in ethanol. Chapman N. B., Russell-Hill D. Q.), Chemistry and Industry, 1954, № 10, 281 (англ.)

Для р-ции хлор-гетероциклических соединений с пиперидином в спирт р-ре в интервале 90—110° найдены следующие величины энергии активации *E* (*ккал/моль*) и lg *A* (*A* — предэкспонент): 2-хлорхинолин (I) 15,6; 4,8; 1-хлоризохинолин (II) 14,5; 4,2; 2-хлорпиридин (III) 19,9; 5,6. Для р-ции с этоксид-ионом при 70—90° *E* и lg *A* равны: I 23,1; 10,7; II 22,0; 10,0; 4-хлорхинолин 20,6; 8,9; III 26,7; 10,9. А. Р.

61073. Кинетика и механизм реакций боковой цепи некоторых замещенных этоксифенилхлоридов и бензилхлоридов. Симонетта, Фавини (Kinetics and mechanism of side-chain reactions in some substituted phenethyl chlorides and benzyl chlorides. Simonetta Massimo, Favini Giorgio), J. Chem. Soc., 1954, June, 1840—1844 (англ.)

По методу, предложенному ранее (Jaffé, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 279), вычислена электронная плотность в *о*-, *м*- и *п*-положениях при введении группы CH_3O в бензольное кольцо (1,036; 0,992 и 1,017 соответственно). Определены константы скорости гидролиза в водно-спирт. или водно-ацетоновых р-рах в присутствии KOH или без него для этоксифенилхлорида и его *о*-, *м*- и *п*-метоксипроизводных, а также для бензилхлорида и его *о*-, *м*- и *п*-метоксипроизводных. В зависимости от условий р-ция протекает по механизмам S_N1, S_N2 или $E2$. Из полученных результатов следует, что реакционная способность соединений убывает в том же направлении, в котором падает электронная плотность при атоме C в бензольном кольце, связанном с боковой цепью. Г. К.

61074. Гомогенный характер взрывов, инициированных импульсным фотолизом. Траш (The homogeneity of explosions initiated by flash photolysis. Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A233**, № 1192, 147—151 (англ.)

Применена световая вспышка высокой интенсивности для генерирования высоких конц-ий активных частиц по всему объему реактора с целью получения однородной системы при изучении процессов в пламенах, так как обычно при распространении пламени зона р-ции узка и наблюдения затрудняются высокими градиентами т-ры и конц-ии в зоне р-ции. С помощью фотоэлектрич. схемы изучен свет, излучаемый при инициированном вспышкой взрыве смеси C_2H_2 и O_2, сенсибилизированной NO_2 в длинной кварцевой трубке. Наблюдалось непродолжительное интенсивное излучение двухатомных радикалов. Хотя в основном взрыв протекает гомогенно, наблюдались две проходящие по сосуду детонационные волны. В. Т.

61075. Современное состояние теории пламен. Льюис (Present position of the theory of flames. Lewis Bernard), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 93—97 (англ.)

Из проблем современной теории горения рассматриваются: роль волны энтальпии для определения миним. энергии воспламенения и тушащего зазора; связь между ячеистой структурой пламени богатых смесей углеводородов и различием диффузионных коэфф. для топлива и O_2; значение холодных пламен для технич. процессов горения. А. С.

61076. Изучение полос некоторых многоатомных молекул в пламенах. Хорнбек, Герман (Studies of some polyatomic flame bands. Hornbeck George A., Herman Robert C.), Nat. Bur. Standards Circ, 1954, № 523, 9—18 (англ.)

Спектры пламен изучались в объединенных горючих смесях, т. е. при пониженной т-ре пламени. В спектре ацетилено-кислородного пламени наблюдаются полосы OH, C_2, CH и, повидимому, HCO. Выявлены разности, равные 1782 $см^{-1}$ (близко к $\nu_{c=o}$) и 2851 $см^{-1}$ (близко к $\nu_{сн}$). Полосы 3347 и 3014 Å имеют вращательную структуру. Замена C_2H_2 на C_2D_2 не приводит к заметному сдвигу углеводородных полос, однако они получаются более диффузными, что затрудняет точные измерения. Низкотемпературная горелка позволила получить интенсивные полосы смеси CO-O_2, а также значительно ослабить полосы H_2O, усложняющие спектр смеси NH_3-O_2 (α-полосы). Полный анализ спектра все же сильно затруднен и авторы ссылаются на данные по импульсному фотолизу (Herzberg G., Ramsay D. A., J. Chem. Phys., 1952, 20, 347), согласно которым эмиттером α-полос является радикал NH_2. Р. В.

61077. Распределение пламени. V. Влияние структуры молекулы горючего на скорость распространения пламени. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по скорости распространения пламени. Вагнер, Даггер (Flame propagation. V.

Structural influences on burning velocity. Comparison of measured and calculated burning velocity. Wagner Paul, Dugger Gordon L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 227—231 (англ.)

Фундаментальные скорости распространения пламени (ФС) в воздушных смесях 31 углеводорода определялись двумя методами: для легколетучих горючих в горизонтальной трубе, открытой у конца зажигания; для высококипящих горючих по площади конуса пламени в горелке при повышенных т-рах, с экстраполяцией к 298°K. ФС увеличивается в ряду алканы$<$алкены$<$ алкадиены с изолированной двойной связью$\cong$алкадиены с сопряженной двойной связью$<$алкины, и уменьшается при введении боковой цепи в циклич. углеводороды. Введение в молекулу горючего O_2 повышает, а введение N_2 снижает ФС. Эксперим. значения ФС сопоставляются с равновесной конц-ией H_2O и OH в пламени в соответствии с теорией Танфорда — Пиза. Часть IV см. J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 5271. А. Б.

61078. Высокотемпературное горение. Новый тип диаграммы Молье для равновесных газовых смесей при высоких температурах. Рейхерт (High temperature combustion. A new type of mollierchart for high temperature gas mixtures of equilibrium. Reichert H.), Aircraft Engng, 1953, 25, № 293, 198—199 (англ.)

Предложенный тип диаграммы предназначен для вычисления термодинамич. параметров газовых смесей, в состав которых входят элементы C, H и O, находящихся в равновесии при т-рах 2000—3000 °K. На диаграмме нанесены кривые: состав газовой смеси — энтальпия р-ции для различных т-р и проведены линии постоянной энтропии и постоянного среднего мол. веса. Описано применение диаграммы к случаю высокотемпературного горения смеси спирт+вода+жидкий кислород. Г. К.

61079. Детонация газов. VII. Исследование термодинамического равновесия в детонационной волне ацетилено-кислородных смесей. Кистяковский, Зинман (Gaseous detonations. VII. A study of thermodynamic equilibration in acetylene-oxygen waves. Kistiakowsky G. B., Zinman Walter G.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1889—1894 (англ.)

Скорость детонационной волны в смесях C_2H_2-O_2 различного состава при 1 *атм*, измеренная в длинных трубах по сигналам пьезо- и ионизационных датчиков, совпадает со скоростью, вычисленной исходя из установления полного термодинамич. равновесия в продуктах сгорания. Для смесей с избытком C_2H_2 совпадение получается при теплоте сублимации 170 *ккал*. В смесях с содержанием $>71\%$ C_2H_2 наблюдаются повышенные по сравнению с вычисленными скорости, что объясняется сложной структурой детонационной волны с двумя реакционными зонами — распада и сгорания C_2H_2. Часть VI см. РЖХим, 1956, 53959. А. С.

61080. Кинетика окисления порошкообразной меди кислородом. Павлюченко М. М., Шлык А. А., Уч. зап. Белорусск. ун-та, 1954, вып. 20, 60—70

Изучено окисление порошкообразной Cu при 130—260°. При 130—150° кинетика р-ции описывается ур-нием: $x=kt^{1/2}$, где x — толщина слоя Cu_2O в момент времени t, k — константа скорости. При 175—260° окисление Cu протекает в 2 стадии: за первые 30 сек. окисляется до 20—50% всей Cu; затем за несколько часов окисляется $\sim$5% Cu; кинетика подчиняется ур-нию: $x=k'(t_0+t)^{1/2}$, где t_0— константа. При увеличении p_{O_2} от 146 до 700 *мм* рт. ст. характер кинетич. кривых не изменяется, но увеличивается кол-во Cu окисляющейся в 1-й стадии. При окислении гладкой Cu, а также при прибавлении N_2 к кислороду первого периода не наблюдается. Энергия активации окисления порошкообразной Cu при 130—150°, а также при 175—260° для 2-й стадии равна 14,7 *ккал*, что совпадает с данными для массивной Cu. По мнению авторов, в 1-й стадии окисления порошкообразной Cu при 175—260° образуется пористый лабильный продукт, и процесс лимитируется скоростью диффузии O_2 через поры; во 2-й стадии окисления, а также в случае окисления при 130—150° или окисления гладкой Cu процесс лимитируется диффузией ионов Cu через кристаллич. решетку окислов. О. К.

61081. О кинетике окисления никеля при 400°. Энгель, Хауффе, Ильшнер (Über die Kinetik der Oxydation von Nickel bei 400° C. Engell H.-J., Hauffe K., Ilschner B.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 7, 478—482 (нем.)

Изучена кинетика образования окисных пленок на никелевой жести при 400° и давлении O_2 30—240 *мм* рт. ст. Закон роста толщины пленки x со временем t при $x<1000$ A: $x\sim t^{1/3,7}$, что совпадает с данными Гульбрансена и Эндрью (РЖХим, 1955, 23316) для окисления Ni при 475°. Для более толстых пленок $x\sim t^{1/2}$ (параболич. закон). x, при которой наблюдается переход от одного закона к другому, зависит от давления O_2. «Кубический» закон окисления $x=x_0+k\ (t+t_0)^{1/3}$ получен теор. при рассмотрении NiO как дырочного полупроводника и при учете пространственного заряда, возникающего в слое NiO при адсорбции O_2, а также при учете диффузии свободных узлов Ni к металлу под действием электрич. поля и градиента конц-ии свободных узлов Ni. Градиент конц-ии и объемный заряд не учитываются в теории Мотта и Кабреры (Cabrera N., Mott N. F., Rep. Progr. Phys., 1949, 12, 163). О. К.

61082. Дискретные пленки цветов побежалости. Менцель, Штессель (Diskontinuierliche Anlaufschichten auf Kupfer. Menzel E., Stössel W.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 13, 302—303 (нем.)

С помощью высокотемпературного микроскопа изучены начальные стадии окисления монокристалла Cu высокой чистоты. Показано, что при давлении O_2 $5\cdot10^{-3}$ *мм* рт. ст и $\sim$500° на поверхности Cu быстро образуются отдельные мельчайшие зародыши, за несколько минут вырастающие в довольно крупные дискретные кристаллиты. По электронографич. данным авторы заключают, что между кристаллитами поверхность Cu остается покрытой не более, чем мономолекулярным слоем окисла. При нагревании до 900° на воздухе при давлении $5\cdot10^{-3}$ *мм* рт. ст. или в вакууме кристаллиты очень быстро исчезают, по мнению авторов, вследствие растворения их в Cu. При $\sim$900° и давлении воздуха$>$ $>$2 *мм* рт. ст. на W-ленте, поддерживающей Cu-кристалл, тоже появляется заметный слой окисла, образующего с Cu_2O соединение, жидкое при 900° и застывающее при 650° в виде длинных игл. То же наблюдается и на Mo-носителе; соединение окиси Mo с Cu_2O застывает при $\sim$450°. А. Ш.

61083. Термическое разложение нитрата свинца. Алексеенко Л. А., Тр. Томского ун-та, 1954, 126, 11—19

Изучена скорость термич. разложения $Pb(NO_3)_2$ (I) при т-рах 300—600°. При разложении I при 350—370° имеют место закономерности, типичные для топохим. кинетики: индукционный период, образование зародышей новой фазы (PbO), локализация процесса в реакционной зоне, катализ продуктами разложения (NO_2). Р-ция начинается на поверхности, распространяется вглубь кристалла I; разложение идет не до конца, а до достижения положения равновесия. При разложении I в запаянной трубке при 360° после охлажде-

ния наблюдается обратная р-ция с образованием I из PbO. При старении препаратов I на воздухе скорость разложения их падает. О. К.

61084. Влияние предварительной обработки на скорость термического разложения оксалата свинца. Болдырев В. В., Яковлев Л. К., Маняхина В. Н., Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 44—49

Весовым методом изучено разложение оксалата свинца (I) при 350°. В течение первых 10 дней после приготовления скорость разложения I падает с ростом продолжительности хранения препарата; по рентгенографич. данным одновременно происходит упорядочивание решетки I. Дальнейшее старение I не сказывается на скорости его термич. разложения. Предварительное нагревание до 200—250°, а также облучение УФ-светом замедляют термич. разложение I. Предварительная обработка I гидразингидратом ускоряет разложение I, вероятно, за счет каталитич. действия металлич. частиц, образующихся при частичном восстановлении I, а также вследствие создания нарушений в решетке I. Обработка $OgNO_3$, а также механич. смешение I с Ag или Pb не привели к изменению скорости разложения I. О. К.

61085. Гетерогенный обмен между CH_3Br и Br^{80} (18 мин.), образованным при изомерном переходе. Кукелбергс, Гослен, Венне (Échange hétérogène entre le CH_3Br et le Br^{80} (18 mn) issu de transition isomérique. Coekelbergs R., Gosselain P. A., Venne M. J. van der), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 11-12, 798—812 (франц.; рез. англ.)

Изучена кинетика изотопного обмена CH_3Br с Br^{80} (18 мин.), образующимся из газообразного CH_3Br^{80} (4,5 часа) при изомерном переходе Br^{80} (4,5 часа) → → Br^{80} (18 мин.), при т-рах от 22,5 до 111° внутри сосудов из стекла пирекс, чистого или покрытого пленкой Al и Au. Возрастание скорости при переходе от стекла к Al и далее к Au указывает на гетерог. характер процесса. В результате обмена образуется газообразный CH_3Br^{80} (18 мин.). Предложена схема процесса, согласно которой р-ция происходит между хемосорбированным Br^{80} (18 мин.) и физически адсорбированным CH_3Br. Ур-ние скорости р-ции по этой схеме $v = \gamma p n_B^p / (1 + \alpha p)$ (где p — давление; n_B^p — кол-во Br^{80} (18 мин.), адсорбированного на стенке; α и γ — константы, зависящие от т-ры) хорошо согласуется с эксперим. данными. Вычисленная теплота адсорбции CH_3Br $5 \pm 2,5$ *ккал*, энергия активации обмена $16 \pm 4,5$ *ккал*. О. К.

61086. Изотопный обмен углерода между твердыми карбонатами лития, натрия, калия и бария и газообразной двуокисью углерода. Шушунов В. А., Затеев Б. Г., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 321—328

Исследован изотопный обмен углерода между газообразной CO_2 и твердыми карбонатами Li, Na, K и Ba, меченными C^{14}, при т-рах 40—425° и давлениях CO_2 100—300 *мм* рт. ст. При низких т-рах (40—160°) обмен быстро прекращается. При высоких т-рах обмен идет до значительной глубины превращения, а скорость его пропорциональна кол-ву взятой соли, не зависит от давления CO_2 и от примесей паров H_2O и воздуха. При конц-ии паров H_2O, близкой к насыщению, обмен ускоряется. Скорость обмена CO_2 с изученными солями максимальна для $BaCO_3$, минимальна для Li_2CO_3 и сильно зависит от метода приготовления соли. По мнению авторов, при низких т-рах в обмене участвуют только несколько поверхностных слоев кристаллич. решетки, а при высоких — более глубокие слои карбоната. Изученные р-ции протекают по нулевому порядку по отношению к CO_2. О. К.

61087. Лабораторное исследование восстановления двуокиси марганца окисью углерода. Ийер, Рамамуртхи (Laboratory investigations on the reduction of manganese dioxide by carbon monoxide. Iyer V. G., Ramamurthy S.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 90—92 (англ.)

При 900—1100° изучены р-ции газообразной CO с MnO_2, выделенной из руды, и с MnO_2, полученной при взаимодействии $MnSO_4$ с $KMnO_2$ в р-ре. При 1100° начинается заметное восстановление MnO_2 до MnO, но дальнейшего восстановления MnO в струе CO осуществить не удалось. Термодинамич. расчет показывает, что даже следы CO_2 должны полностью останавливать этот процесс и что восстановление MnO в струе CH_4 можно осуществить по схеме: $3MnO + CH_4 = 3Mn + CO + 2H_2O$, если поддерживать давление CO и H_2O достаточно низкими. Указывается, что полученные результаты нуждаются в эксперим. проверке при 1200—1300°. О. К.

61088. Обратимость адсорбции каталитических ядов. Часть IV. Регенерация отравленных катализаторов путем десорбции в газовую фазу. Макстед, Джозефс (The reversibility of the adsorption of catalyst poisons. Part IV. Revival of poisoned catalysts by gas-phase desorption. Maxted E. B., Josephs M.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 264—268 (англ.)

Изучено гидрирование C_2H_4 на Pt-черни при 0°. Тиофен или диэтилсульфид в кол-ве $1,5—2,0 \cdot 10^{-4}$ моля на 12,5 *г* Pt отравляют Pt, не изменяя кинетич. закона (первого порядка по H_2). Исходная активность Pt может быть полностью восстановлена при ~20° путем простой откачки в течение 13 час. или путем циркуляции через катализатор инертного газа (N_2) в течение ~28 час., или C_2H_4 в течение 2—4 час. Наиболее эффективный метод удаления яда путем десорбции при циркуляции C_2H_4 аналогичен методу регенерации катализатора путем жидкофазной десорбции, описанному ранее (Maxted E. B., Ball G. T., J. Chem. Soc., 1952, 4284). Часть III, РЖХим, 1956, 18819. О. К.

61089. Кинетика рекомбинации атомов кислорода на поверхности стекла. Линнетт, Марсден (The kinetics of the recombination of oxygen atoms at a glass surface. Linnett J. W., Marsden D. G. H.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1199, 489—504 (англ.)

Изучена рекомбинация атомов O, получавшихся большей частью в безэлектродном разряде, в котором отсутствуют осложнения, вызываемые в разряде между Al-электродами отложением на стенках трубки слоя Al_2O_3. Атомы O в струе O_2 вытягивались в боковой отросток разрядной трубки, где с помощью термопар, покрытых слоем Ag, изучалось распределение конц-ии атомов O. Рекомбинация атомов O на поверхности стекла пирекс является р-цией первого порядка. Активность поверхности γ, т. е. доля столкновений атомов O с поверхностью, приводящая к рекомбинации, при комнатной т-ре равна $1,2 \cdot 10^{-4} (\pm 50\%)$, не зависит от присутствия влаги (до 3% H_2O) в кислороде и растет в ~2 раза при росте т-ры до 400°. О. К.

61090. Рекомбинация атомов кислорода на поверхности солей и окислов. Линнетт, Марсден (The recombination of oxygen atoms at salt and oxide surfaces. Linnett J. W., Marsden D. G. H.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1199, 504—515 (англ.)

Определены активности (γ) поверхностей KCl, LiCl, PbO и MoO_3 для рекомбинации атомов O, полученных в безэлектродном разряде (см. пред. реф.). На поверхности KCl и LiCl рекомбинация протекает как р-ция первого порядка. γ поверхности KCl при 20° равна

$0{,}5 \cdot 10^{-4}$, LiCl $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ и растет на 2 порядка с ростом т-ры до 400°. После нагревания слоя KCl и особенно LiCl активность их не возвращается к исходной, что объясняется потерей и последующим поглощением поверхностью воды, содержащейся в O_2 и отравляющей поверхность. γ слоя MoO_3 при 20° равна $2 \cdot 10^{-2}$ и уменьшается до $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ с ростом т-ры до 400°. γ восстановленной MoO_3 значительно выше, но быстро падает при ее окислении. γ слоя PbO с ростом т-ры от 20 до 400° растет от $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $9 \cdot 10^{-2}$. Предположено, что на поверхностях стекла и изученных окислов рекомбинация атомов O идет через р-цию атомов O из объема с атомами O поверхности твердого тела с последующим заполнением образовавшихся дефектов атомами O из газовой фазы. На металлах, по мнению авторов, рекомбинация атомов O может идти и путем взаимодействия атомов O из объема с адсорбированными атомами O. О. К.

61091. Повышенное окисление платины в активированном кислороде. Ф р а й б е р г (Enhanced oxidation of platinum in activated oxygen. F r y b u r g G e o r g e C.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 175—180 (англ.)

При 1000° и давлении O_2 0,5 *мм* рт. ст. изучено окисление Pt-ленты в обычном O_2 и в увлажненном активном кислороде, вытянутом из разрядной трубки и содержащем атомы O. В активном кислороде скорость окисления Pt заметно увеличена и подчиняется ур-нию: $w=(k+k_2 n_0)t$, где k — константа скорости окисления молекулярным, а k_2 — атомарным кислородом; n_0 — число атомов O, ударяющихся о поверхность Pt в 1 сек.; t — время. Распыление Pt при ионной бомбардировке, а также удаление паров H_2O ускоряет окисление. Расчет показывает, что атомы O по крайней мере в 400 раз более реакционноспособны по отношению к Pt, чем молекулы O_2. О. К.

61092. Окисно-платиновые катализаторы. К и н а н, Г и з м а н, С м и т (Platinum oxide catalysts. K e e n a n C. W., G i e s e m a n n B e t t y W., S m i t h H i l t o n A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 1, 229—232 (англ.)

На окисно-платиновых катализаторах Адамса PtO_2, полученных различными методами, изучено гидрирование C_6H_6. Найдено, что в плавленой PtO_2 стандартного приготовления (см. Adams R., Shriner R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, 2171) содержится Na в виде щелочи или протоно-акцепторной (основной) соли. Показано, что Na дезактивирует PtO_2, хотя колич. связи между % Na и каталитич. активностью PtO_2 не найдено. При удалении Na предварительной промывкой PtO_2 к-той или путем проведения гидрирования в присутствии р-рителя: CH_3OH или CH_3COOH, каталитич. активность PtO_2 повышается. Катализатор, полученный дегидратацией $PtO_2 \cdot 4H_2O$, не содержит Na и может применяться для гидрирования без р-рителя. О. К.

61093. О возможном механизме каталитического окисления водорода на металлах. К р ы л о в О. В., Р о г и н с к и й С. З., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 145—149

Приведена сводка основных результатов изучения кинетики окисления H_2 на Pt. Предположено, что стадией, лимитирующей процесс окисления H_2 на Pt, является адсорбция O_2 без разрыва молекулы на атомы. Кислород, вступивший в прочное поверхностное соединение (вероятно, в виде ионов) при участии d-электронов Pt, не восстанавливается H_2, но активирует Pt по отношению к р-ции окисления H_2. H_2 адсорбируется на этих активных центрах Pt, обратимо отравляя их. Высказаны предположения о возможной роли ионов и радикалов в дальнейших стадиях процесса. Закономерности окисления H_2 на Pt сохраняются и в случае Pd и других благородных металлов, что делает вероятным наличие единого механизма. Библ. 33 назв. О. К.

61094. Термоионная эмиссия катализаторов синтеза аммиака. I. Электронномикроскопические снимки катализаторов. У т и д а, Т о д о (Thermionic emission from catalyst for ammonia synthesis. I. Electron microscopic images of the catalysts. U c h i d a H i r o s h i, T o d o N a o y u k i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 9, 585—592 (англ.)

С помощью эмиссионного микроскопа при увеличениях в 40 раз изучались 5 образцов железных окисных и восстановленных катализаторов синтеза аммиака, содержащих в качестве добавок K_2O; K_2O и Al_2O_3; K_2O, Al_2O_3 и CaO; K_2O, Al_2O_3, CaO и SiO_2; K_2O, Al_2O_3, CaO, SiO_2 и MgO в кол-вах 1—5%. Снимки, полученные при нагревании образцов до 750—900°, отражают распределение K в катализаторе, которое, как правило, изменяется после его восстановления. Области эмиссии восстановленного катализатора совпадают с наблюдаемыми на поверхности микротрещинами. При введении одного K_2O эмиссия ограничена пятнами; Al_2O_3, повидимому, стабилизирует распределение K, поскольку вся поверхность контактов, содержащих Al_2O_3, оказывается эмиттирующей. Добавление CaO совместно с K_2O и Al_2O_3 вызывает появление отчетливых светлых зон. Одновременно увеличивается каталитич. активность образца. В катализаторах, содержащих SiO_2, появляются стекловидные зерна, содержащие значительное кол-во K_2O; каталитич. активность этих контактов понижена. И. Т.

61095. Исследование каталитических свойств сплавов. XV. Гидрирующая активность и величина поверхности порошкообразных Ni-, Co-, Fe- и Cu-катализаторов и смешанных катализаторов. Р и н е к к е р, У н г е р (Katalytische Untersuchungen an Legierungen. XV. Hydrierungsaktivität und Oberflächengrösse pulverförmiger Ni-, Co-, Fe- und Cu-Katalysatoren und Mischkatalysatoren. R i e n ä c k e r G., U n g e r S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, 274, № 1—3, 47—71 (нем.)

Проточным методом при т-рах 70—300° при гидрировании C_6H_6 изучена каталитич. активность (КА) порошков Ni, Co, а также смесей Ni—Co, Ni—Fe и Ni—Cu. Степень превращения C_6H_6 на всех катализаторах, возрастая с т-рой, проходит через максимум при 180—200°. С повышением т-ры восстановления окислов Ni и Co при приготовлении контактов уд. поверхности Ni и Co уменьшаются, КА Ni падает, а КА Co практически не изменяется. КА порошков Ni—Co при любых соотношениях конц-ий компонентов почти постоянна, а уд. поверхность их растет с увеличением содержания Co. Уд КА Ni—Fe с увеличением содержания Fe падает до нуля, при увеличении содержания Cu в Ni—Cu до 28 ат.% его уд. КА растет до максим. значения, после чего падает, а общая КА остается неизменной и высокой. Предсказываемого теорией Даудена (Dowden D. A., Research, 1948, 1, 239; J. Chem. Soc., 1950, 242; Chemistry and Industry, 1949, 320) падения до 0 активности Ni—Cu при 60 ат.% Cu, когда d-зона Ni заполнена, не наблюдалось. Сообщение XIV см Wissensch Zeitschr. Univ. Rostock, Reihe Math./Naturw., 1952, 1, 33. М. С.

61096. Активность и поверхность алюмосиликатных катализаторов. М о р и т а (シリカ・アルミナ系触媒の活性と表面状態について・森田義郎）燃料協會誌. Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, 32, № 316, 431—439 (япон.; рез. англ.)

61097 Д. Кинетика гидролиза уксусного ангидрида. Катализ кислотами и влияние растворителя. И в е р н о (Etude cinétique sur l'hydrolyse de l'anhydride acétique. Catalyse acide et influence du solvant.

Yvernault Théophile. Thése. sci. phys., Strasbourg, 1954), Bibliogr. France, 1955, 144, № 47, Suppl. théses, 1954, № 10, 162 (франц.)

61098 Д. **Изучение кинетики присоединения аминов к окиси пропилена. Хансcон** (A kinetic study of the addition of amines to propylene oxide. Hansson Jan. Auth. summary thesis. Univ., Lunds, 1955) (англ.), Elementa, 1956, 39, № 1, 48—50 (швед.)

61099 Д. **Изучение изотопного обмена между газообразным кислородом и сульфатами щелочных элементов при высокой температуре. Фиников В. Г.** Афтореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

61100 Д. **Влияние алюминия на устойчивость титана и циркония по отношению к высокотемпературному окислению. Холмс** (The effect of aluminum on the high temperature oxidation resistance of titanium and zirconium. Holmes Wilbur Garner. Doct. diss. Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 789—790 (англ.)

61101 Д. **Изучение связи между каталитической активностью и размерами кристаллов. Стокбергер** (A study of the relationship between catalytic activity and crystal size. Stockburger George Joseph. Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 727 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 60718, 60730, 61375, 61377, 61379, 61380, 61386—61389, 61392—61394, 61398, 61399. Кинетика и механизмы р-ций 61104, 61415, 61421, 61733—61735, 61739, 61741, 61745, 61751. Гетерогенный катализ 61008, 61754—61756.

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

61102. **Кинетика горячих атомов дейтерия при фотолизе иодистого дейтерия. Картер, Хамилл, Вильямс** (The kinetics of hot deuterium atoms in the photolysis of deuterium iodide. Carter Robert J., Hamill William H., Williams Russell R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6457—6460 (англ.)

Исследована р-ция горячих атомов дейтерия (D^*), полученных при фотолизе (λ 1849—2950 А) газообразного DJ с H_2, CH_4, C_2H_6 и неопентаном при 25—100°. Изотопный состав продуктов р-ции определен масс-спектрометрически. Рассмотрены р-ции $DJ+h\nu \rightarrow D^*+J$ (1), $D^*+DJ \rightarrow D_2+J$(2), $D^*+RH \rightarrow HD+R$(3) и процессы перехода энергии $D^*+DJ \rightarrow D+DJ$ (5), $D^*+RH \rightarrow D+RH$(6) и $D^*+M \rightarrow D+M^*$ (7) (M — молекула инертного газа). Для стационарного состояния получено ур-ние: $D_2/HD=(k_2/k_3)$ $[DJ]/[RH]+k_6/k_3+(k_7/k_3)$ $[M]/[RH]$, которое подтверждено опытными данными. Величины k_6/k_2, характеризующие отношение константы скорости р-ции RH с D^* к константе замедления этих атомов молекулами RH, равны: C_2H_6 0,677; H_2 0,248; CH_4 0,687; C_5H_{12} 1,03. Эти данные показывают, что замедляющая способность молекулы растет с увеличением числа ее внутренних степеней свободы. С увеличением λ наблюдается уменьшение отношения D_2/HD в связи с уменьшением энергии атомов D. Введение в изученные системы He приводило к предсказываемому теорией линейному уменьшению отношения D_2/HD с увеличением конц ии замедлителя. Ne как замедлитель почти неактивен. Б. К.

61103. **Сенсибилизированный ртутью распад этилена. Цветанович, Каллир** (Mercury sensitized, decomposition of ethylene. Cvetanovic R. J., Callear A. B.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1182 (англ.)

Продуктами сенсибилизированного Hg распада смеси C_2H_4 с C_2D_2 при комнатной т-ре и малых глубинах р-ции (4%) являются H_2, D_2, C_2H_2 и C_2D_2. Скорость расхода C_2H_4 соответствует скорости образования указанных продуктов. Это свидетельствует, по мнению авторов, о том, что р-ция является молекулярной и протекает без участия свободных радикалов или атомов. Обсуждаются возможные пути дезактивации молекул $C_2H_4^*$. З. М.

61104. **Фотолиз гексафторацетона в газовой фазе в присутствии метана и этана. Аско, Поланьи, Стиси** (The vapor phase photolysis of hexafluoroacetone in the presence of methane and ethane. Ayscough P. B., Polanyi J. C., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 5, 743—749 (англ.)

Изучались р-ции фторметильных радикалов с CH_4 и C_2H_6. Радикалы CF_3 получались при фотолизе (λ 3130) гексафторацетона. Продукты р-ции фракционировались и подвергались масс-спектрометрическому анализу. Из зависимости отношения выходов CF_3H/C_2F_6 от т-ры (489—524°) получены величины $(E_3-{}^1/_2E_2)$ в *ккал/моль* (первая цифра) и $K_3/K_2^{1/2}$ в $($*молекула/мл*$)^{-1/2}\times$ $\times$*сек*$^{-1/2}$: для CH_4 10,3, $1,52 \cdot 10^{-12}$, для C_2H_6 7,5, $3,18 \cdot 10^{-11}$; [индексы 2 и 3 относятся к р-циям $CF_3+CF_3 \rightarrow C_2F_6$ (2) и $CF_3+RH \rightarrow CF_3H+R$ (3)] Р. К.

61105. **Спектральное исследование фотоокисления органических соединений. Карякин А. В., Никитин В. А.,** Ж. физ. химии, 1953, 27, № 12, 1867—1876

Использование ранее полученных данных о ИК-спектрах некоторых органич. перекисных соединений (РЖХим. 1956, 46040) позволило применить метод ИК-спектроскопии для обнаружения промежуточных продуктов р-ции фотоокисления кислородом бензальдегида (I), изопропилбензола (II), пинена (III) и мирцена (IV). Толуол и этилбензол в условиях опыта не окисляются. При окислении I (25%-ный р-р в CCl_4, время освещения 1 час) отмечены следующие спектральные изменения: исчезает полоса 7940 $см^{-1}$— второй обертон вал. кол. $CH^{(ал.)}$; появляется новая полоса 6250 $см^{-1}$— первый обертон вал. кол. O—H; появляется полоса 6250 $см^{-1}$— первый обертон водородной связи OH...O; значительно уменьшается полоса 5650 $см^{-1}$— первый обертон $CH^{(ал.)}$; появляется полоса 875 $см^{-1}$— основная частота вал. кол. O—O; полосы, принадлежащие бензольному кольцу, не изменяются, а полоса карбонильной группы C=O смещается от 1715 к 1680 $см^{-1}$. Эти изменения указывают, что алифатич. группа CH замещается на перекисную группу O—O—H с образованием водородной связи с группой C=O, причем эта гидроперекись неустойчива: после 24-часового стояния окисленного р-ра в его спектре исчезает полоса 875 $см^{-1}$ и спектр переходит в набор частот I и бензойной к-ты. Отсутствие полосы 837 $см^{-1}$, характерной для гидроперекисной цепочки C—O—O—H, объясняется образованием оксиперекиси I с появлением полосы 875 $см^{-1}$, характерной для группы O—O. На основе сопоставления эксперим. материала по спектроскопии I частоты 1200 и 1309 $см^{-1}$ в спектре I отнесены к колебанию карбонильной группы в возбужденном состоянии с разомкнутой π-связью. Окисление II приводит к появлению набора частот, характерных для гидроперекиси. Для III, состоящей из α- и β-фракций, образование гидроперекисей при фотоокислении доказывается возникновением полос: 844 $см^{-1}$ (OOH), 3390 $см^{-1}$ (OH), 6410 $см^{-1}$ (2ν OH). Значительное уширение и смещение последней полосы от ее обычного положения (6900 $см^{-1}$) объясняется образованием сильной водородной связи. Полоса 1695 $см^{-1}$ (C=O) принадлежит продуктам разложения гидроперекисей, появление полосы 722 $см^{-1}$

пока не нашло объяснения. Появление в ИК-спектре IV (после 4-часового освещения) полос 833 и 3500 *см*$^{-1}$ свидетельствует об образовании гидроперекиси, а полоса 1710 *см*$^{-1}$ указывает на присутствие соединений, содержащих группу C=O. Образующаяся гидроперекись малоустойчива, конц-ия ее мала, и она быстро распадается с образованием карбонилсодержащих соединений и H_2O. К. П.

61106. О фотоокислении красителей в присутствии перекиси водорода. **Д е с а и, В а й д и я** (A note on photo — oxidation of dy in presence of hydrogen peroxide. D e s a i C. M., V a i d y a B. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 4, 252—253 (англ.)

Окисление ряда красителей, в том числе розанилина (I), пикриновой кислоты (II), нафтолового желтого (III), хризоидина (IV) и аминоазобензола (V), проводилось в присутствии H_2O_2 при т-ре 35—37° на солнечном свету в пирексовых сосудах Как выцветание красителей, так и разложение H_2O_2 имеют период индукции. Кол-во разложившейся H_2O_2 описывается эмпирич. ур-нием $(H_2O_2)_0-(H_2O_2)_t=k(H_2O_2)_0 t/A$, где t — время экспозиции (в час.), A — начальная конц-ия красителя, k— коэфф пропорциональности, равный ($k \cdot 10^{-10}$)для I 16, II 104, III 66, IV 21, V 51. Таким образом, красители тормозят разложение H_2O_2,и тем сильнее, чем больше основность красителя. В то же время H_2O_2 уменьшает период индукции выцветания красителей, ускоряя этот процесс в 5—10 раз. Р. В.

61107. Фотовосстановление некоторых соединений 3-валентного железа в водном растворе. **Б а к с е н д е й л, Б р и д ж** (The photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution. B a x e n d a l e J. H., B r i d g e N. K.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 8, 783—788 (англ.)

Исследовано фотовосстановление комплексов Fe(3+) с фенантролином ($Fe(Phen)_3^{3+}$ (I) и $Fe(Phen)_n^{3+}$ (II)) и дипиридилом ($Fe(Dipy)_3^{3-}$ (III) и $Fe(Dipy)_n^{3+}$ (IV)) ($n<3$), оксалат-ионом ($FeOx_3^{3-}$ (V)), а также формиата Fe (3+) (VI) для выяснения возможности применения их в качестве актинометров. Квантовые выходы (КВ) восстановления I и III увеличиваются с увеличением конц-ии и pH, с уменьшением длины волны λ падающего света и при добавке восстановителей (C_2H_5OH, H_2O_2, $(COOH)_2$, HCOOH). Для изученного подробнее I КВ растут линейно с конц-ией HCOOH и I, не зависят от интенсивности света и добавки $Fe(Phen)_3^{2+}$. Фотоактивность I ограничена областью УФ-света; КВ значительно меньше, чем для уранил-оксалатного актинометра, но I — более чувствительный актинометр вследствие большей возможности следить за малыми изменениями конц-ий. Для I предполагается образование возбужденного I и его взаимодействие либо с невозбужденным I, либо с муравьиной к-той; низкие КВ — следствие преобладания спонтанной дезактивации Фотоактивность желтых комплексов II и IV в области 365 *mμ* ниже фотоактивности Fe^{3+} в отсутствие комплексообразователя. Данные по V согласуются с опубликованными ранее (РЖХим, 1955, 28538); р-ры V чувствительнее уранил-оксалатного актинометра и более удобны при больших λ. В р-рах VI происходит фотовосстановление Fe^{3+}, при постоянной конц-ии которого увеличение конц-ии HCOOH увеличивает КВ и уменьшает оптич плотность (при 365 *mμ*), последняя растет с ростом конц-ии Fe^{3+} и с уменьшением λ, проходит через минимум с ростом pH (КВ проходит через максимум). С увеличением λ уменьшаются коэфф. поглощения и КВ. Результаты согласуются с представлением об образовании ионной пары $Fe^{3+}+HCOO^-$, более активной фотохимически, чем Fe^{3+}, но мало поглощающей. Т. Г.

61108. Повышение светочувствительности коричневого ферриаммонийцитрата при добавлении различных органических кислот. **Г н а т е к** (Über die Steigerung der Lichtempfindlichkeit von braunem Ferriammoniumcitrat durch Beimengung verschiedener organischer Säuren. H n a t e k A d o l f), Photogr. Korresp., 1955, 91, № 7, 111—115 (нем.)

Обнаружено, что добавление двухосновных к-т (щавелевой (I) и винной) к р-ру коричневого ферриаммонийцитрата увеличивает порог чувствительности, причем это увеличение приблизительно пропорционально кол-ву прибавленной к-ты. Оптимальная конц-ия для I ниже, чем для винной к-ты, но в случае I наблюдается сильная вуаль. Лимонная и уксусная к-ты малоэффективны. В. К.

61109. Фотохимия селена. Часть III. Фотогальванические эффекты с красным селеном. Часть IV. Фотогальванический эффект с серым селеном. **П и т м а н** (The photochemistry of selenium. Part III. Photogalvanic effects with red selenium. Part IV. Photogalvanic effects with grey selenium. P i t t m a n R. W.), J. Chem. Soc., 1953, March, 855—860 Dec., 3888—3893 (англ.)

III. Фотогальванические эффекты на Au-электродах, покрытых красным Se и погруженных в водн. р-р HCl, показывают, что такие электроды при облучении имеют тенденцию к обратимости, возрастающую при предполяризации. Автор объясняет это явление локализованной адсорбцией атомов H на облучаемом красном Se.

IV. Отличие описанного в настоящей работе фотогальванич. эффекта на Au-электродах, покрытых серым Se и погруженных в водн. р—р HCl, от фотогальванич. эффекта, полученного с красным Se в тех же условиях, авторы объясняют молекулярной структурой этих двух форм. Часть II см. J. Chem. Soc., 1949, 1811—1816. Р. М.

61110. Изучение тушения органических фосфоров. I. **К о н д з у м и, К а т о** (Studies on the quenching of organic phsophors. I. K o i z u m i M a s a o, K a t o S h u n j i), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 2, 149—154 (англ.)

Приведены результаты визуальных наблюдений тушащего действия паров ряда органич соединений (CH_3OH, CH_3COCH_3, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_5OC_2H_5$, $CH_2{=}CHCH_3$, $CH_2{=}CHCN$, $CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CHC_6H_5$, C_6H_6), а также O_2 и паров H_2O. На фосфоресценцию фосфора силикагель+трипафлавин оказывают тушащее действие пары всех исследованных соединений. Сильное тушение вызывают пары полимеризующихся в-в ($CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CHCN$, $CH_2{=}CHC_6H_5$). На фосфоресценцию окрашенной трипафлавином фильтровальной бумаги слабое тушащее действие оказывают пары H_2O и CH_3OH. Между двумя видами фосфоров не существует параллелизма. Приведены результаты расчетов, которые показывают, что измерения начальной интенсивности и среднего времени жизни фосфоресценции в отсутствие и при наличии тушащих в-в позволяют решить вопрос — оказывают пары тушащее действие на молекулу красителя, находящуюся в синглетном или триплетном состоянии. А. В.

61111. Тушение флуоресценции диацетила в растворе. **Б е к с т р ё м, С а н д р о с** (Quenching of biacetyl fluorescence in solution. B ä c k s t r ö m H a n s L. J., S a n d r o s K j e l l), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2197 (англ.)

Изучалось изменение времени затухания флуоресценции (τ) диацетила (I) в дегазированных р-рах при 20° в присутствии посторонних тушителей. Флуоресценция I возбуждалась стробоскопической лампой (λ 3800—5000 Å). Кривые затухания свечения, изучавшиеся по фотографиям осциллограмм, оказались во

всех случаях строго экспоненциальными. Измеренное в различных р-рителях τ флуоресценции **I**, обусловленной триплет-синглетным переходом, равно (мсек.): в бензоле 1,0; в CCl 0,78; в хлорбензоле 0,45; в анизоле 0,31; в метилбензоате 0,28; в воде 0,23. Определена для бензольного р-ра **I** константа тушения (k) флуоресценции посторонними тушителями, входящая в ф-лу: $1 / \tau = 1 / \tau_0 + kc$, где c — конц-ия тушителя. k(*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$) имеет для различных тушителей следующие значения: кислород $4{,}8 \cdot 10^9$, метанол $2{,}6 \cdot 10^2$, изопропанол $2{,}7 \cdot 10^3$, бензиловый спирт $6{,}9 \cdot 10^3$, фенол $8{,}9 \cdot 10^7$, резорцин $3{,}5 \cdot 10^8$, гидрохинон $5{,}3 \cdot 10^9$, анилин $1{,}8 \cdot 10^9$, дифениламин $6{,}8 \cdot 10^9$, трифениламин $3{,}9 \cdot 10^4$, перхлорэтилен $3{,}5 \cdot 10^4$, циклогексан $1{,}0 \cdot 10^5$, нитробензол $4{,}4 \cdot 10^4$, *м*-динитробензол $3{,}6 \cdot 10^5$, 1,3,5-тринитробензол $1{,}1 \cdot 10^6$, стильбен $4{,}4 \cdot 10^9$, нафталин $3{,}8 \cdot 10^3$, фенантрен $2{,}3 \cdot 10^3$, антрацен $8.1 \cdot 10^9$, хризен $2{,}4 \cdot 10^8$, пирен $7{,}5 \cdot 10^9$, бензпирен $8{,}2 \cdot 10^9$, 1,2-бензантрацен $3{,}8 \cdot 10^9$. Тушение флуоресценции авторы объясняют хим. р-цией возбужденных молекул (бирадикалов) с молекулами тушителя (отрыв атома водорода или присоединение к кольцу). В. Е.

61112. Тушение растворителем флуоресценции антрацена. Боуэн, Уэст (Solvent quenching of the fluorescence of anthracene. Bowen E. J., West K.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4394—4395 (англ.)

Исследовано влияние т-ры на выход флуоресценции р-ров антрацена в 16 р-рителях. С повышением т-ры в одних р-рителях выход растет, в других — падает. В толуоле и *n*-ксилоле кривая зависимости выхода от т-ры имеет максимум. В смесях р-рителей с температурными коэфф. противоположных знаков также наблюдается максимум. Поскольку выход флуоресценции паров антрацена при 300° близок к единице (РЖХим, 1955, 5322), то уменьшение выхода при переходе к р-рам обусловлено только р-рителем. Авторы считают, что дезактивация, приводящая к тушению флуоресценции, происходит через триплетные уровни (РЖХим, 1955, 54694). Поворот спина электрона, необходимый для перехода из возбужденного триплетного состояния в основное сингулетное состояние, связывается с образованием комплексов A^-S^+ возбужденных молекул антрацена с р-рителем (Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 811). В. К.

61113. Хемилюминесценция жидких растворов. Крох (Chemiluminescencja roztworów ciekłych. Kroh Jerzy), Wiadom. chem., 1955, 9, № 12, 580—596 (польск.)

Обзор в связи с 75-летием появления работы польского химика Радзишевского (Radziszewski B., Ann. Chemie. 1880, 203, 305) по хемилюминесценции. Библ. 51 назв. Д. Т.

61114. Потенциометрические исследования в области хемилюминесценции люминола. Дорабяльская, Крох, Адолфувна (Badania potencjometryczne w dziedzinie chemiluminescencji luminolu. Dorabialska Alicja, Kroh Jerzy, Adolfówna Irena), Zesz. nauk. Politechn. łodzkiej, 1955, № 9, 3—15 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована кинетика окисления люминола посредством H_2O_2, сопровождаемая хемилюминесценцией, путем измерения окислительно-восстановительного потенциала. Опыты проводились при различных pH, в отсутствие и в присутствии гемоглобина (0,04%) в качестве катализатора. Электродвижущая сила исследована от начала р-ции до достижения равновесия. Во всех случаях наблюдается возрастание потенциала до момента равновесия, в то время как интенсивность люминесценции (максимальная в начале р-ции) падает согласно кривой второго порядка Высказано предположение, что одновременно протекают две р-ции: окисление и восстановление. Видимое излучение связано с р-цией восстановления. Д. Т.

61115. Образование перекиси водорода при действии γ-лучей на водные растворы $O^{16}O^{18}$— H_2O^{16}. Харт, Гордон, Хатчисон (Formation d'eau oxygénée par action des rayons gamma sur des solutions aqueuses $O^{16}O^{18}$— H_2O^{16}. Hart Edwin J., Gordon Sheffield, Hutchison Dwight A.), J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1955, 52, № 7-8, 570—577 (франц.)

Исследовалась кинетика зависимости образования H_2O_2 от pH р-ра при действии γ-лучей CO^{60} на воду, насыщ. кислородом, содержащим 1,4 ат.% 0^{18} (O^*_2). Мощность дозы $1{,}9$—$3{,}9 \cdot 10^{20}$ *эв/л мин* (принято $G_{Fe^{3+}} = 15{,}5$). В результате облучения образуется кислород обычного изотопного состава, водород, перекись водорода обычного изотопного состава, перекись водорода, содержащая O^*($H_2O_2^*$), при этом расходуется растворенный O_2^*. При малых дозах $G_{H_2O_2 + H_2O_2^*} = 2{,}8$. Выходы H_2 и H_2O_2, рассчитанные по наклону кривой зависимости кол-ва образованного в-ва от дозы в области больших доз, где их образование почти линейно, не зависят от pH (0,4—10) и равны соответственно 0,17 и 0,29. Выход $H_2O_2^*$ падает от 0,83 до 0,39 при увеличении pH от 0,4 до 9,65. Выходы O_2 и O_2^*, приблизительно постоянные в интервале pH 0,4—8, быстро растут при дальнейшем повышении pH. Предложен механизм образования H_2O_2 через HO_2. Зависимость выходов первичных р-ций разложения воды от pH следующая: выходы р-ций $H_2O \rightarrow H + OH$ и $H_2O \rightarrow {}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 H_2O_2$ не зависят от pH в интервале 0,4—10 и равны соответственно 2,84 и 0,83. Выход р-ции $H_2O \rightarrow H + {}^1/_2 H_2O_2$ падает от 0,99 при pH 0,4 до 0,28 при pH 8,98. Л. Б.

61116. Выход перекиси водорода при облучении γ-лучами воды, насыщенной воздухом. Аллен, Холройд (Peroxide yield in the γ-irradiation of air-saturated water. Allen Augustine O., Holroyd Richard A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5852—5855 (англ.)

С целью получения истинной величины начального выхода H_2O_2 исследовано ее накопление при действии γ-лучей Co^{60} на насыщенную воздухом воду и р-ры KBr $3 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-2}$*M* при pH 5 и 10^{-3}—10^{-4} *M* при pH2. Использовалась вода различной степени чистоты: тридистиллат, тетрадистиллат и вода, очищенная радиолизом с последующим фотолизом. Начальный высокий выход H_2O_2 ($G_{H_2O_2}$) объясняется наличием в воде загрязнений. В чистой воде, насыщенной воздухом, $G_{H_2O_2} = 1{,}23$. В р-рах KBr накопление H_2O_2 идет с постоянным выходом, который падает пропорционально $[Br^-]^{1/3}$. В кислых р-рах KBr$G_{H_2O_2}$ выше, чем в нейтральных. С. Б.

61117. Радиолиз водных растворов гидразина. Дьюхёрст, Бёртон (Radiolysis of aqueous solutions of hydrazine. Dewhurst H. A., Burton Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5781—5785 (англ.)

Исследовалось разложение дегазированных водн. р-ров гидразинсульфата при действии γ-излучения Co^{60} при комнатной т-ре. Для р-ров N_2H_4 с конц-ией от $2 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} *M* в интервале pH 0,3—12,3 гидразин разлагается с выделением NH_3, N_2 и H_2; во всех этих случаях начальные выходы $G_{-N_2H_4} \approx G_{NH_3} \approx 2G_{H_2} \approx 2G_{N_2}$. При pH 2 начальный выход разложения N_2H_4 в интервале $2 \cdot 10^{-2}$ — 10^{-1} *M* не зависит от конц-ии N_2H_4 и равен $\sim 5{,}2$, но падает при уменьшении конц-ии ниже $2 \cdot 10^{-2}$ *M*. В интервале pH 0,3 — 8 $G_{-N_2H_4}$ постоянен и падает при pH > 8. Перерывы в облучении не изменяют величины выхода. Добавление H_2 до конц-ии $4 \cdot 10^{-4}$ *M*

и $(NH_4)_2SO_4$ до 0,02 *M* не изменяют $G_{-N_2H_4}$. Добавление KBr до $4{,}3\cdot10^{-4}$ — 10^{-3} *M* при pH 2 не изменяет $G_{-N_2H_4}$. Автор предполагает, что процесс разложения N_2H_4 идет через следующие стадии: N_2H_4 (или $N_2H_5^+$ в кислом р-ре) + H, OH → $N_2H_3 + H_2$, H_2O, H_3O^+, $2N_2H_3 \to N_4H_6$ и $N_4H_6 \to N_2 + 2NH_3$. Отсюда $G_H + G_{OH} = G_{-N_2H_4} \approx 5{,}0$. Добавление H_2O_2 к $2\cdot10^{-2}$ *M* N_2H_4 снижает G_{H_2} (до 0,42 при конц-ии H_2O_2 10^{-3}—10^{-2} *M*) и $G_{NH_3}\cdot G_{N_2}$ и $G_{-N_2H_4}$ не изменяются. Авторы считают, что в этом случае участвуют также р-ции $N_4H_6 + H_2O_2 \to 2H_2O + N_2 + N_2H_4$ и $H + H_2O_2 \to H_2O + OH$. Л. Б.

61118. Восстановление водных растворов при облучении. Штейн (Réductions par irradiation de solutions aqueuses. Stein Gabriel), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 9, 634—644 (франц.)

Исследовано восстановление водн. р-ров метиленового голубого, цитохрома С и коэнзима I, вызванное действием свободных радикалов, образующихся из введенных в тот же р-р этанола, бензоата Na и других органич. в-в при действии ионизирующих излучений. Обнаружено, что восстановительное действие различных радикалов специфично. Рассмотрен механизм р-ции восстановления коэнзима I, N-метил- и N-пропилникотинамида. Автор считает, что имеется сходство между восстановлением этих в-в свободными радикалами, образующимися при действии излучения, и энзиматич. восстановлением; проводится сравнение с восстановлением этих в-в гидридами бора и гидросульфитом. Л. Б

61119. Химические синтезы, вызываемые действием ионизирующего излучения. Луазлёр (Synthèses chimiques consécutives a l'aciton des radiations ionisantes. Loiseleur J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 9, 626—633 (франц.)

Исследовались р-ции хим. синтезов, вызванные действием рентгеновских лучей. Описывается синтез мочевины при облучении р-ра $CH_2Cl_2 + NH_4OH + м$-фенилендиамин в CH_3OH и синтез метиленового голубого при облучении водн. р-ра $HCl + (NH_4)_2S + CuSO_4 +$ +диметил-*n*-фенилендиамин. Отмечено, что выход мочевины и красителя возрастает при уменьшении конц-ии фенилендиаминов. В случае синтеза красителей метиленового голубого и фиолетового Лота такие легко окисляющиеся в-ва, как аскорбиновая к-та или тирозин, введенные до облучения, препятствуют р-ции синтеза, а введенные после облучения, устраняют после-эффект. При облучении с последующим нагреванием до кипения водн. р-ров аминокислот (фенилаланина, триптофана, тирозина) наблюдалось образование полимеров, имеющих характер полипептидов с большим мол. весом (*M*) Содержание азота в получающемся продукте ниже, чем в исходной аминокислоте, вследствие частичного дезаминирования. Из линейных аминокислот (гликоколла, аланина, лейцина, валина, лизина, аспарагиновой и глутаминовой к-т) полипептиноподобных в-в не образуется. Автор отмечает, что в приведенных примерах УФ-свет производит такое же действие, как и рентгеновские лучи. Автор считает, что результат р-ции органич. в-в, вызванных ионизирующим излучением, зависит от совокупности трех факторов: первичного окисления (образование перекисных соединений), вторичных р-ций окисленных форм (после-эффект) и влияния мол. веса, который ориентирует после-эффект либо на разложение (в-ва большого мол. веса — диоксирибонуклеиновая к-та, трипсин), либо на синтез (в-ва малого мол. веса — фенол, галловая к-та, адреналин, таннин, тирозин). Л. Б.

61120. Радиационное разложение чистых органических соединений. Толберт, Леммон (Radiation decomposition of pure organic compounds. Tolbert B. M., Lemmon R. M.), Radiation Res. 1955, 3, № 1, 52—67 (англ.)

Обзор. Библ. 58 назв. В. К.

61121. Влияние γ-излучения на хлорирование ароматических углеводородов. Хармер, Мартин, Андерсон (Les effets du rayonnement gamma sur la chloruration des hydrocarbures aromatiques. Harmer David E., Martin Joseph J., Anderson Leigh C.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 9, 667—676 (франц.)

При действии γ-излучения Co^{60} на толуол (от —5 до +35°) при непрерывном пропускании Cl_2 происходит присоединение 3 молекул Cl_2 по двойной связи и замещение H на Cl в боковой цепи. При 20°, мощности дозы *I*, 7,9 килорентген/час, и конц-ии Cl_2 2,8 *M* начальные скорости обеих р-ций одинаковы (в 1 *л* за 1 мин. поглощается 75 ммолей Cl_2). Скорость р-ции значительно падает с увеличением дозы. Начальная скорость присоединения пропорциональна $[Cl_2]^2\cdot I^{0,5}$. Начальная скорость замещения пропорциональна $[Cl_2]^{0,5}\cdot I^{0,5}$. Хлористый и треххлористый бензил и α,α-дихлортолуол не взаимодействуют с Cl_2 при облучении. Добавление их к толуолу значительно снижает начальные скорости хлорирования. Радиационнохимические выходы хлорирования составляют (на 100 эв): C_6H_6 85 000, C_6H_5Cl 43 000, $C_6H_5CH_3$ 17 000. Хлорирование C_6H_6 протекает настолько быстро, что р-ция изучалась в р-ре CCl_4. Л. Б.

61122. Изменение диэлектрической проницаемости органических веществ при действии рентгеновских лучей. Глубрехт, Ниман (Dielektrische Veränderungen organischer Stoffe durch Röntgenstrahlen. Glubrecht H., Niemann E. G.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 21, 576—577 (нем.)

Получены следующие значения диэлектрич. проницаемости ε и $\Delta\varepsilon / D_0$ (D_0— доза в рентгенах): *n*-дихлорбензол 1,82 и $0{,}25\cdot10^{-3}$; аланин 1,65 и $0{,}22\cdot10^{-3}$; гликоколь 2,05 и $0{,}18\cdot10^{-3}$; цистин 2,18 и $0{,}37\cdot10^{-3}$; казеин 3,84 и $2{,}90\cdot10^{-3}$; желатина сухая 2,95 и $1{,}44\cdot10^{-3}$; стекло 5,57 и $0{,}95\cdot10^{-3}$. Для *n*-дихлорбензола Δε пропорционален дозе; прирост ε в этом случае приписан образованию *о*- и *м*-дихлорбензола или трихлорбензола. Сильный прирост ε у протеинов приписан образованию электрически асимметричных радикалов. А. Х.

61123. О фотографическом действии ионизующих частиц. I. Форма кривой почернения фотографического слоя, облученного частицами. Картужанский А. Л., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 4, 516—528

Исследована зависимость плотности почернения от времени облучения для различных по чувствительности фотослоев при действии α-частиц с энергией 5,3 *Мэв*, β-частиц от C^{14} и P^{32} с максим. энергиями соответственно 0,155 и 1,7 *Мэв* и электронов с энергией 50 *кэв*. Повышение чувствительности слоя и ионизующей способности частиц ведет к увеличению наклона начального участка кривой почернения, что, по аналогии с действием света, приписано уменьшению дисперсности скрытого изображения (СИ). Дополнительная засветка слоя, содержащего СИ, созданное частицами, вызывает достройку центров СИ и поэтому повышает плотности и наклон начального участка кривой почернения. При этом свет с λ>490 *мμ* усиливает все почернения, а свет с λ>620 *мμ* усиливает малые почернения и ослабляет большие вследствие эффекта Гершеля. Усиление наблюдается только в том случае, если первое действующее излучение создает более высокодисперсное СИ, чем второе: α-частицы усиливают СИ, созданное электронами, но не наоборот; любая засветка, даже высокоинтенсивная и кратковременная, усиливает СИ, созданное α-частицами. А. Х.

61124. Механизм действия окислителей на внутреннее скрытое изображение. Ото (Die Wirkungsweise

von Oxydationsmitteln auf das latente Innenbild. Hautot A.), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 1, № 1—12, 267—282 (нем.)

Исследовано действие водн. р-ров H_2CrO_4 (I) на поверхностное и внутреннее скрытые изображения (ПСИ и ВСИ) эмульсии AgBr. Слабые р-ры I ($\leqslant$0,5%) быстро окисляют ПСИ и почти не действуют на ВСИ. С ростом конц-ии (2—10%) скорость окисления ВСИ быстро возрастает. 0,25—10%-ные р-ры I, содержащие 1—10 *г/л* KBr, быстро и полностью окисляют ВСИ при нормальных экспозициях *H* и почти не действуют на него при очень больших *H*. Эмульсии AgCl 0,25—5%-ные р-ры I не окисляют ВСИ и окисляют его в присутствии 1—10 *г/л* KBr. Промывка эмульсий AgBr и AgCl перед окислением или добавление ионов Ag^+ в р-ре I сильно уменьшают скорость окисления. Результаты объясняются на основе двух предположений. 1. Ионы CrO_4^{2-} окисляют адсорбированные на AgBr ионы Br^- в атомы Br, которые диффундируют в кристалл и окисляют ВСИ. 2. Кристалл AgBr состоит из блоков, по границам которых расположено ВСИ и адсорбированы ионы Br^-. Р-р I действует в основном по этим границам, ионы Br^- повышают растворимость AgBr и облегчают доступ I к ВСИ. При весьма больших *H* ВСИ образуется также в объеме блоков, куда затруднен доступ I. Различие между эмульсиями AgBr и AgCl приписано большей растворимости AgCl, вследствие чего в процессе физ. созревания зерна плотно срастаются друг с другом и ионы CrO_4^{2-} в отсутствие KBr не могут проникнуть вдоль границ блоков. А. Х.

61125. Реакции между производными желатины и оптическими сенсибилизаторами. Вуд (Réactions entre un dérivé de la gélatine et les sensibilisateurs optiques. Wood Henry W.), Sci. et inds photogr., 1954, **25**, № 12, 465—475 (франц.)

Исследована р-ция между нафталин-2-сульфонилжелатиной (I) и карбоцианинами (II), содержащими в *мезо*-положении различные заместители. Проведено параллельное исследование влияния I и желатины на спектры поглощения II в водн. р-рах и на спектры сенсибилизации мелкодисперсной фотоэмульсии. В 0,1 и 1%-ных р-рах желатины степень агрегации II зависит от его структуры, а в р-рах I с теми же конц-иями II всегда находится в молекулярном состоянии. Молекулярная α-полоса поглощения II в р-ре I претерпевает батохромный сдвиг ~10 *мμ* относительно ее положения в спирт. р-ре. Наблюдается параллелизм между возбуждением под действием I α-полосы в спектре поглощения р-ров и возбуждением молекулярной *M*-полосы в спектре сенсибилизации. Автор объясняет это образованием тройного комплекса: II адсорбирован на I, которая адсорбирована на AgBr. Энергия от II переносится на AgBr через полипептидную цепь I. А. Х.

61126. Современное состояние теории проявления. Фаерман Г. П., Успехи научн. фотографии, 1955, **4**, 127—143

Критический обзор. Библ. 44 назв. Х. Б.

61127. К вопросу о молекулярном выходе восстановления бромистого серебра гидрохиноном. Шеберстов В. И., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 1, 42—44

Определен молекулярный выход φ восстановления осадка AgBr гидрохиноном в бессульфитном щел. р-ре при 25° (φ — отношение числа восстановленных атомов Ag к числу израсходованных молекул проявляющего в-ва). Найдено φ ≈ 3,1. Из схемы р-ции восстановления: $C_6H_4(OH)_2+2AgBr \rightarrow C_6H_4O_2+2Ag+2HBr$; $2C_6H_4O_2+H_2O \rightarrow C_6H_4O_3+C_6H_4(OH)_2$ следует, что $C_6H_4(OH)_2$, образующийся в результате диспропорционирования хинона в щел. среде, может снова участвовать в восстановлении AgBr и т. д. В этом случае φ должно быть равно 4. Различие приписано частичному окислению хинона и гидрохинона кислородом воздуха. А. Х.

См. также: Фотохимия 60913, 61074, 61378, 61736, 61738, 61741, 61743. Радиац. химия 60908, 60910. Теория фотографич. процесса 60759, 60933.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

61128. К теории электропроводности концентрированных растворов сильных электролитов. Лейст (Zur Theorie der Leitfähigkeit konzentrierter starker Elektrolyte. Leist Margarete), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **205**, № 1/2, 16—46 (нем.)

Проведено рассмотрение теории электропроводности конц. р-ров сильных электролитов, ранее предложенной Фалькенхагеном (Falkenhagen H. и др., Ann. Physik, 1952, (6), **11**, 51), которая в отличие от теории Дебая — Гюккеля — Онзагера учитывает собственный объем сольватированных ионов. Для полностью диссоциированного электролита типа 1—1 выведено ур-ние зависимости эквивалентной электропроводности (λ) от конц-ии электролита (γ): $\lambda = \lambda_\infty - (\eta_0/\eta) - (\varepsilon^2/3D_0kT)\cdot(\varkappa\lambda_\infty\eta_0/\eta) \times [(1+\varkappa a)\cdot(2+\sqrt{2})(1+\varkappa a\sqrt{2}/2)]^{-1} - (n\varepsilon^2/3\pi\eta)(1000/9\cdot 10^{11}\gamma) \times \varkappa(1+\varkappa a)^{-1}$ (1), где η_0 и η — вязкость р-рителя и р-ра, a — средний ионный диаметр. Остальные обозначения — общепринятые в теории сильных электролитов. Для хлоридов щел. металлов величина λ, рассчитанная с помощью ур-ния (1) при использовании опытных данных η, хорошо согласуется с опытными значениями λ вплоть до конц-ий насыщ. р-ров. Установлено, что величина λ ассоциированных электролитов типа 1—1, рассчитанная по предложенной ф-ле, согласуется с опытными данными в области конц-ий $\sqrt{\gamma} < 0,5$. Для р-ров HJO_3 в воде, а также для р-ров $AgNO_3$ в воде, метиловом и этиловом спиртах рассчитаны константы ассоциации. Н. Х.

61129. Поглощение ультразвука и ассоциация в растворах фенола в четыреххлористом углероде, циклогексане и хлорбензоле. Мец, Майер (Ultraschallabsorption und Assoziation in Lösungen von Phenol im Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Chlorbenzol. Mez Arthur, Maier Wilhelm), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 12, 997—1005 (нем.)

Наблюдаемый коэфф. поглощения ультразвука α в р-рах обусловлен вязкостью, поглощением молекулами р-рителя и растворенного в-ва и избыточным поглощением (α_z) — за счет р-ций ассоциации и диссоциации растворенного в-ва. Предложен метод эксперим. определения α_z на основании измерения суммарного поглощения звука α в широком интервале т-р при фиксированной частоте. Оптич. методом по интенсивности диффракционных спектров, измеренной фотоумножителем с применением резонансного усилителя, определены α в р-рах C_6H_5OH в CCl_4, C_6H_{12}, C_6H_5Cl при частоте 20,15 *Мгц*, в интервале т-р 15—50°. Измерены скорости ультразвука и вязкости. При малых конц-иях растворенного в-ва α_z определено экстраполяцией линейной зависимости α от т-ры в области от высокой до низкой т-ры. Определение α_z в более конц. р-рах проведено на основании исследования графиков, изображающих зависимость α от конц-ии. При этом рассматривается только равновесие между димерными и мономерными молекулами и принимается, что α_z обусловлено смещением равновесия между ассоциированными и мономерными молекулами фенола. Рассчитанные величины α_z для малых конц-ий фенола удовлетворительно согласуются с опытными данными, для боль-

ших конц-ий заметно отличаются. Последнее объясняется недопустимостью для конц. р-ров предположений, сделанных при выводе ф-лы. Приведены данные вязкости и скорости звука в р-рах фенола в CCl_4, C_6H_{12}, C_6H_5Cl и для сравнения данные поглощения звука в р-рах неассоциированных в-в: толуола в CCl_4 и C_6H_5Cl.
Б. К.

61130. **Скорости ультразвука в бинарных жидких смесях вблизи критической температуры смешения.** **Балачандран** (Ultrasonic velocities in binary liquid mixtures near their critical solution temperature. Balachandran C. G.), J. Indian Inst. Sci., 1956, 38, № 1, A10—A15 (англ.)

Интерферометрически измерены скорости ультразвука (частота 1,6 *Мгц*) в бинарных смесях: вода-изомасляная к-та (I), фенол-вода (II) и анилин-циклогексан (III), с крит. т-рой смешения (T_k), соответственно равной 25,5; 66,4 и 30°. В крит. областях смешения не обнаружено аномальных изменений с т-рой скорости звука, плотности и адиабатич. сжимаемости. При т-рах выше T_k скорость звука в I меняется линейно от 1326 (40°) до 1334 *м/сек* (25,5°). В II скорость звука падает линейно от 1502 (75°) до 1495 *м/сек* (66,4°). В III скорость звука уменьшается от 1320 (30°) до 1240 *м/сек* (50°). По мнению автора, экспериментально наблюдаемое отсутствие аномальных изменений скорости звука объясняется тем, что в исследованных системах имеют место релаксационные явления, обусловленные нарушением равновесного распределения молекул между двумя типами структур жидкости.
Б. К.

61131. **Скорость ультразвука в растворах сульфатов цинка и магния при разных концентрациях и температурах.** **Моханти, Део** (Ultrasonic velocity in zinc and magnesium sulphate solutions at different concentrations and temperatures. Mohanty Braja Sundar, Deo Bibhuti Bhusan), Indian J. Phys., 1955, 29, № 12, 577—580 (англ.)

Оптическим методом (диффракция света на ультразвуковой волне) измерены скорости ультразвука (v) в водн. р-рах $MgSO_4$ и $ZnSO_4$ в интервале т-р 25—45° и конц-ий 0,05—0,5 *M*. На основании полученных значений v и литературных данных плотности указанных р-ров вычислены адиабатич. сжимаемости β р-ров. В исследованном интервале т-р и конц-ий в обоих р-рах V и β изменяются линейно с изменением конц-ии. Значения v и β табулированы.
Б. К.

61132. **Функция кислотности в смесях вода-этилендиамин.** **Схал** (Fonction d'acidité dans les mélanges d'eau et d'éthylène diamine. Schaal Robert), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 11—12, 784—795 (франц.)

Изучена диссоциация слабых к-т в смесях вода-этилендиамин (I), обладающих рядом преимуществ перед другими р-рителями. Автор вводит функцию кислотности *H* (см. РЖХим, 1956, 46503), которая характеризует способность р-ра отнять протон у к-ты. Определив *H* для ряда конц-ий I в р-ре к-т с известной константой диссоциации (*K*), можно затем рассчитать *K* любых слабых к-т, если измерить отношение $(A^-)/(AH)$, (где (A^-) и (AH) конц-ии иона и молекулы) каким-либо физ.-хим. способом. Наиболее пригоден спектроскопич. метод, так как интенсивности и максимумы поглощения A^- и AH обычно заметно различаются между собой. Конц-ия к-т $\sim 10^{-5}$ *M*. Для определения *H* применялись нитропроизводные с p*K* 13—17: 3,6-динитробензол, *n*-нитробензилцианид, 2,4-динитродифениламин, 3-нитрокарбазол, 2,4-динитроанилин, 1,3-динитробензол. При конц-ии I в смеси 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 вес.% *H* равна соответственно 12,03; 12,50; 13,30; 14,05; 14,90; 15,80; 16,80; 17,80.
И. С.

61133. **Применения функции кислотности смесей вода-этилендиамин.** **Схал** (Applications de la fonction d'acidité des mélanges d'eau et d'éthylène diamine. Schaal Robert), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 11—12, 796—808 (франц.)

Ранее примененным (см. пред. реф.) методом определены константы диссоциации в смесях вода-этилендиамин ряда нитросоединений. По величине pK_2 пикрамина и тринитробензола рассчитана величина *H* для конц. р-ров этилендиамина. Для 75, 80 и 85%-ных р-ров *H* равна +18,30; 18,70; 19,00. Для в-в, не обладающих характерным поглощением в видимой или УФ-областях спектра, для определения p*K* разработан сравнительный метод: индикаторы с известным p*K* добавлялись к р-рам исследуемого в-ва и этилата Na в абс. спирте. Если кислотность индикатора больше, чем данного в-ва, индикатор окрашивается в цвет, соответствующий его ионам, если меньше — остается в недиссоциированном состоянии. Для этилмалонового эфира $pK \approx 15{,}75$, для этилфенилмалонового эфира $pK \approx 15{,}85$; для этилметилмалонового, этилбензилмалонового и этилэтоксиэтилмалонового эфиров $pK > 16$.
И. С.

61134. **Функция кислотности J_0 в смесях серной кислоты с водой.** **Вильямс, Беван** (The J_0 acidity function in sulphuricacid — water mixtures. Williams Gwyn, Bevan Morfydd), Chemistry and Industry, 1955, № 7, 171—172 (англ.)

Введена функция J_0, определяемая равенством $J_0 = -pK_{ROH} - \lg([R^+]/[ROH])$ (1), и аналогичная функция кислотности Гамметта H_0 для сравнения скорости нитрования различных органич. соединений в серной к-те со степенью ионизации триарилкарбинолов. Для установления относительной шкалы кислотности J_0 измерены спектры поглощения пяти индикаторов-карбинолов в системе H_2SO_4—H_2O и показано, что: а) положение максимума для иона карбония не зависит от состава среды и конц-ии добавленного сульфата аммония (I) вплоть до конц-ии 2*M*, b) степень ионизации карбинола не зависит от длины волны, но зависит от т-ры, с) добавление (до 1 *M*) I снижает $\lg([R^+]/[ROH])$ на величину, линейно зависящую от конц-ии соли. Приведены вычисленные с помощью ур-ния (1) для 52—90%-ных р-ров серной к-ты при 20° значения J_0, которые для 90%-ной H_2SO_4 равны — 10,92, считая $J_0=0$ для 52%-ной H_2SO_4. В более разб. средах J_0 плохо воспроизводима.
А. Г.

61135. **Приближенное вычисление функции кислотности J_0 для водных растворов кислот.** **Голд** (Approximate calculations of the acidity function J_0 for aqueous acids. Gold V.), Chemistry and Industry, 1955, № 7, 172 (англ.)

В развитие ранее опубликованных работ (см. пред. реф.) обсуждена применимость приближенных функций кислотности J_0' и J_0'' в широком интервале конц-ий. Показано, что функция J_0' для сильно разбавленных р-ров неточно описывает степень ионизации индикатора, J_0'' —более точно, причем наилучшим приближением является соотношение: $J_0 = 1{,}20 J_0'' + 7{,}145$; для этих условий третья приближенная функция еще менее точна.
М. С.

61136. **Кислотно-основные реакции в недиссоциирующих растворителях. Уксусная кислота и триэтиламин в четыреххлористом углероде и в хлороформе.** **Барроу, Иерджер** (Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acid and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. Barrow Gordon M., Yerger E. Anne), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 20, 5211—5216 (англ.)

Изучены с помощью ИК-спектров поглощения р-ции между уксусной к-той и тетраэтиламином в CCl_4 и в $CHCl_3$ при конц-ии 0,001—1,00 *M*. Определены константы равновесия для каждого случая р-ций, имеющих место в р-рах 1. $(C_2H_5)N\cdot(CH_3COOH)_2+(C_2H_5)_3N \rightleftarrows 2[(C_2H_5)_3N\ HOOCCH_3]$; в CCl_4 $K=1,6$, в $CHCl_3$ $K=22$. 2. $CH_3COOH+(C_2H_5)_3N \rightleftarrows (C_2H_5)_3NHOOCCH_3$; в CCl_4 $K=800$, в $CHCl_3$ $K=3000$. Приведена структура промежуточных и конечных продуктов. Г. К.

61137. Влияние стерических препятствий при сольватации аммониевых ионов на силу основания. Берд, Куксон (Control of basic strength by steric hindrance to solvation of ammonium ions. Bird C. W., Cookson R. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1479—1480 (англ.)

Потенциометрическим методом измерена основность ряда аминов, производных холестана, с экваториальным (э) и аксиальным (а) расположением основной группы. В 50%-ном водн. бутаноле при 23° для 2α-(э), 2β-(а), 3α-(а), 3β-(э), 6α-(э), 6β-аминохолестана (а) и для 2α-(э), 2β-(а), 3α-(а), 3β-(э), 6α-(э) 6β-диметиламинохолестана (а) кажущееся значение pK_a равно соответственно: 9,25; 8,99; 9,42; 9,30; 8,99; 8,38; 8,38, 8,09; 8,32; 8,55; 8,10; 7,56. Для циклогексиламина (э) $pK_a = 9,77$; для диметилциклогексиламина (э) $pK_a = 8,81$. Для всех соединений, кроме 3-аминохолестанов, основность (э) — эпимеров сильнее, чем при (а) — конформации, что связано со стерич. препятствиями при сольватации. Разница между (э) и (а) эпимерами растет и основность в общем уменьшается в порядке 3, 2, 6. И. С.

61138. Относительная основность трибензиламина и окиси трибензиламина в бензоле и в воде. Получение и свойства окситрибензиламина. Дейвис, Хецер (The relative basicities of tribenzylamine and tribenzylamine oxide in benzene and water. Preparation and properties of tribenzylamine oxide. Davis Marion Maclean, Hetzer Hannah B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4247—4260 (англ.)

Спектрофотометрически измерена при 25° в бензоле константа равновесия (0,13) для ассоциации трибензиламина (I) с кислотным индикатором-красителем («бромфталеин магента Е») — этиловым эфиром 3′,3″, 5′, 5″-тетрабромфенолфталеина (II). На основании величины константы и ряда ранее полученных данных определена кислотность **II**, пикриновой к-ты и тринитро-*м*-крезола в бензоле, а также основность **I** и некоторых других оснований в бензоле. Обнаружено слабое изменение в спектре поглощения р-ров бензола, содержащих **I** и **II**, вследствие окисления **I** до окиси трибензиламина (**III**) растворенным воздухом. Выделен промежуточный продукт — **III**. Описан синтез **III** окислением **I** действием H_2O_2; выход 46%, т. пл. 109,3—112,5°. С помощью микроанализа-титрованием хлорной к-той в лед. уксусной к-те подтверждена его структура. Отмечены общие черты с другими окисями аминов. Получено приближенное значение константы диссоциации в воде $\sim 5\cdot10^{-10}$ и измерена константа равновесия $\sim 4,8\cdot10^5$ для ассоциации **III** с **II** в бензоле при 25°. Обнаружено симбатное изменение при замещении пикриновой к-ты или тринитро-*м*-крезола на **II**. Полученные результаты хорошо согласуются с выводом Крауса о поведении окисей аминов, сделанным на основании изучения электропроводности, понижения точки замерзания и диэлектрич. постоянных солей в различных органич. р-рителях. М. С.

61139. Константы диссоциации и спектрофотометрические свойства гидразида изоникотиновой кислоты. Чинголани, Гаудиано (Costanti di dissociazione e proprietà spettrofotometriche dell'idrazide dell' acido isonicotinico. Cingolani E., Gaudiano A.), Rend. Ist. super. sanitá, 1954, **17**, № 7, 601—622 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Проведено спектрофотометрич. исследование 0,0001 *M* р-ров гидразида изоникотиновой к-ты при pH 3—13. Обнаружено, что гидразид изоникотиновой к-ты существует в четырех формах: недиссоциированной (I), диссоциированных при основной диссоциации (II) и (III) и при кислотной диссоциации (IV), которым соответствуют максимумы поглощения при 269, 266, 263 и 296,5 *мμ*. Графически определены три константы диссоциации $K_{k_a}=5\cdot10^{-12}$, $K_{k_{b_1}}=3\cdot10^{-11}$ и $K_{k_{b_2}}=3\cdot10^{-13}$. Установлен интервал pH устойчивого существования каждой из форм. Изучены также спектры поглощения щел., нейтр. и кислых р-ров гидразида изоникотиновой к-ты после различного времени стояния и показано, что изменение состава связано с гидролизом и образованием изоникотиновой к-ты. В. М.

61140. Спектрофотометрическое исследование равновесий в водных растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода. Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 134—141

Спектрофотометрическим методом исследованы равновесия в водн. р-рах ванадата аммония при различных pH. Установлено, что при pH от 9 и до сильнокислых сред окрашивание наблюдается при pH от 5 до 3. На основании зависимости оптич. плотности от pH при различных длинах волн авторы считают, что образуются ионы $U_2O_7H_3$, превращающиеся при дальнейшем подкислении в бесцветные ионы VO_2^+. Определены константы равновесия при 20°: для р-ции $2VO_4H_2^- + H^+ \rightleftarrows V_2O_7H_3^- + H_2O$ $K = (2,0 \pm 0,8)\cdot10^{10}$, для р-ции $V_2O_7H_3^- + 3H^+ \rightleftarrows 2VO_2^+ + 3H_2O$, $K = (2,0 \pm 0,5)\cdot10^4$. Проведено исследование взаимодействия ванадата аммония с перекисью водорода. Установлено наличие окрашенного соединения при pH $\sim$ 2,4. По спектрам поглощения определены константы равновесия р-ций: $VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} + H_2O$ $K = (6,2 \pm 1,8)\cdot10^2$, $VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows (VO\cdot H_2O_2)^{3+}$ $K = (1,3 \pm 0,5)\cdot10^4$. Г. К.

61141. О гидролизе солей. I. Перхлораты элементов II группы периодической системы. Лилич Л. С., Могилев М. Е. II. Галогениды цинка, кадмия и ртути. Лилич Л. С., Варшавский Ю. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 312—322

I. Определены pH р-ров перхлоратов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и Hg в интервале конц-ий от 0 до 4—5 *Мл*. Кислотность р-ров во всех случаях растет при увеличении конц-ии. pH эквимолальных р-ров перхлората исследованных катионов меняется симбатно с ионизационным потенциалом *I*, при этом для pH, как и для I, наблюдается явление вторичной периодичности; это свидетельствует о том, что деформация молекул воды в поле иона зависит главным образом от *I*.

II Определены pH р-ров $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(ClO_4)_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgJ_2 в интервале конц-ий от нуля до насыщения. Для всех изученных р-ров кислотность увеличивается с ростом конц-ии. Для галогенидов цинка имеет место соотношение $a_{H^+}\cdot10 = 0,30\ m^2+0,85\ m$ (m — моляльная конц-ия; ф-ла применима для $m<4$), для $Zn(NO_3)_2$ $a_{H^+}\cdot10^5 = 6,67\ m$. Р-ры галогенидов указанных

элементов имеют меньшую кислотность, чем эквимольные р-ры перхлоратов, что объясняется в основном комплексообразованием. Установлен параллелизм между прочностью комплекса, образуемого катионом и анионом, и кислотностью р-ра. С. Д.

61142. **Применение структурных моделей для определения физико-химических свойств концентрированных растворов кислот. Фёрланд, Грётхейм, Крог-Му** (Anvendelse av strukturmodeller ved beregning av de konsentrerte syreoppløsningers fysikalsk-kjemiske egenskaper. Førland T., Grjotheim K., Krogh-Moe J.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1954, **14**, № 1, 1—7 (норв.)

Для определения свойств конц. р-ров к-т на основе модели водородной связи использована теория Финбака. Рассмотрена зависимость основных свойств к-т от водородной связи. Для оценки равновесия между различными типами водородной связи применен закон действующих масс. Проведен расчет физ. свойств смесей на основе рассмотрения различных типов связей. С. Ш.

61143. **Энергия и стабильность межмолекулярных комплексов в растворе. Моханти** (Energetics and stability of intermolecular complexes in solution. Mohanty S. R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 170 (англ.)

Образование межмолекулярных комплексов (К) в р-ре обнаруживается по разрыву непрерывности кривых зависимости какого-либо физ. свойства от соотношения компонентов, образующих К. Угол пересечения (θ), характеризующий устойчивость участков кривой в точке, определяющей состав К, изменяется при повышении т-ры от $\theta = 0°$ в области устойчивости К до $\theta = 180°$ при полной диссоциации. Тепловой эффект комплексообразования ΔE рассчитывается по ф-ле $\ln(\varphi_2 / \varphi_1) = -\Delta E\,(1/T_2 - 1/T_1)/R$, где $\varphi = \theta/2$. Б. Ш.

61144. **К изучению явлений конденсации в неорганической химии. 9. Состав растворов боратов. 10. Состав растворов германатов и арсенитов. 11. Состав растворов теллуратов. Лоурейсен-Тесседр** (Contribution à l'étude des phénomènes de condensation en chimie minérale. 9. Constitution des solutions de borates. 10. Constitution des solutions de germanates et d'arsénites. 11. Constitution des solutions de tellurates. Lourijsen-Teyssèdre, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1111—1117, 1118—1125; № 10, 1196—1202 (франц.)

9. В р-рах H_3BO_3 (I) при конц-ии $< 0{,}25$ *M* конденсации не наблюдается. При титровании **I** щелочью обнаружены полимерные борсодержащие ионы, которые, однако, в данной области конц-ий мало устойчивы. Экспериментально установлена линейная зависимость между $[H^+]\cdot(c/y - 1)$ и $[H^+](cx/y)$ (где y — конц-ия свободной **I** в водн. фазе, вычисленная из конц-ии **I** в октиловом спирте при равновесии между фазами. c — конц-ия **I** в *г-атоме* В) для $x > 0{,}5$, что указывает на образование только одного полибората, который криоскопич. методом и методом распределения **I** между двумя фазами выделен как тетраборат. Из графика зависимости между $[H^+]\cdot(c/y - 1)$ и $[H^+](cx/y)$ определена константа диссоциации **I**, равная $1{,}99\cdot 10^{-9}$. Эта величина хорошо согласуется с величиной, вычисленной по ур-нию Гендерсона. При $x < 0{,}5$, помимо $B_4O_7^{2-}$, образуется пентаконденсированный $B_5O_8^-$; константа равновесия р-ции $4HBO_2 + BO_2^- \rightleftarrows B_5O_8^- + 2H_2O$ равна 2600 ± 380. Приведены графики зависимости относительного содержания **I** и ионов BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$ и $B_5O_8^-$ от x.

10. Потенциометрическим и криоскопич. методами, а также методом распределения между двумя фазами изучена конденсация германатов и арсенитов. Германиевая к-та в р-рах с конц-ией $< 0{,}1$ *M* присутствует в виде молекул H_2GeO_3 **II**. При нейтр-ции едким натром р-ров **II** с конц-ией $< 0{,}01$ *M* образуется только $NaHGeO_3$, не дающий сложных ионов. В более конц. р-рах **II** ($> 0{,}01$ *M*) образуются двухвалентные пентамерные анионы $Ge_5O_{11}^{2-}$. Концентрационная константа равновесия р-ции $2GeO_3H^- + 3H_2GeO_3 \rightleftarrows Ge_5O_{11}^{2-} + 4H_2O$ общей ф-лы $K = [HGeO_3^-]^2 [H_2GeO_3]^3 / [Ge_5O_{11}^{2-}]$ равна $4{,}55\cdot 10^{-9}$. Константа диссоциации **II** равна $0{,}85\cdot 10^{-9}$. Единственным продуктом нейтр-ции $HAsO_2$ (**III**) при конц-ии $> 0{,}2$ *M* является $NaAsO_2$. В более конц. р-рах молекулы **III** взаимодействуют с ионами AsO_2^-, образуя мало устойчивый одновалентный трехмерный анион $As_3O_5^-$. Приведены колич. соотношения конц-ий полимерных и простых ионов для различной степени нейтр-ции **II** и **III**. Н. П.

11. Исследован процесс постепенной нейтр-ции 0,125—1 н. р-ров H_2TeO_4. Из анализа потенциометрич. и криоскопич. данных, а также распределения между водн. фазой и бутиловым спиртом определен состав и относительное кол-во различных анионов в функции степени нейтр-ции x. Результаты представлены графически: при $x = 1$ (чистая соль) преобладает полимерный анион $(HTeO_4)_4^{4-}$ и, в значительно меньшем кол-ве, мономеры $HTeO_4^-$. При промежуточных значениях x появляются, достигая почти 50%, а затем постепенно исчезают анионы $HTe_2O_7^-$. В чистой к-те, состав которой правильнее выражать ф-лой H_6TeO_6, при непосредственных измерениях обнаруживаются лишь две ступени нейтр-ции; остальные устанавливаются косвенным путем. В. А.

61145. **Определение коэффициентов активности с помощью ультрацентрифугирования. Ультрацентрифугирование растворов фтористого уранила. Джонсон, Краус, Янг** (Determination of activity coefficients by ultracentrifugation. Ultracentrifugation of uranyl fluoride solutions. Johnson James S., Kraus Kurt A., Young T. Fraser), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1436—1443 (англ.)

В равновесном состоянии при центрифугировании р-ра имеет место равенство градиентов хим. и гравитационного потенциалов. При помощи ф-лы $\ln a_\beta / a_\alpha = M(1 - \bar{v}\rho) \times \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2) / 2RT$ (M — молекулярный вес, $\bar{v}$ — парц. уд. объем растворенного в-ва, ρ — плотность р-ра, ω — угловая скорость, x — расстояние от центра вращения, индексы α и β обозначают две точки в сосуде для центрифугирования) вычислены активности растворенного в-ва. Коэфф. активности CdJ_2 в водн. р-ре, определенные ультрацентрифугированием (скорость 30 000 об/мин), совпадают с литературными данными. Коэфф. активности UO_2F_2, определенные тем же методом (30°), близки к вычисленным из данных по т-рам замерзания (0°). Эти величины указывают на существование равновесия димеризации в р-рах UO_2F_2. Для димеризации найдено $\Delta H \approx 5$ *ккал* и $\Delta S \approx 19$ энтр. ед. Добавка KF к р-ру UO_2F_2 сильно увеличивает устойчивость димера. С. Д.

61146. **Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности водных растворов хлорида тория при 25°. Робинсон** (The osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of thorium chloride at 25°. Robinson R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6200 (англ.)

Осмотические коэфф. и коэфф. активности $ThCl_4$ в 0,1; 1,0 и 1,6 *M* р-рах равны соответственно 0,736 и 0,292; 1,390 и 0,463; 1,847 и 0,966. С. Д.

61147. **Криоскопический метод изучения неполной диссоциации сильных электролитов в водных растворах. Кенттямаа** (A cryoscopic method of studying the incomplete dissociation of strong electrolytes in aqueous solutions. Kenttämaa Jouko), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B59—B64 (англ.)

Криоскопическим методом определены константы диссоциации $K°$ $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$ и $MgSO_4$. В качестве р-рителя применялась смесь воды и льда, насыщ. перхлоратом калия, которая ведет себя, как однокомпонентный р-ритель; измерено понижение эвтектич. т-ры, вызываемое прибавлением исследуемой соли. Ввиду того что в подобных р-рах изменения коэфф. активности соли, вызываемые изменением ионной силы р-ра, невелики, конц-ии ионов и молекул могут быть определены с гораздо большей точностью, чем в обычных криоскопич. измерениях. Для указанных солей величины $K°$ найдены равными соответственно 0,0047, 0,0046, 0,0046 и 0,0064, что хорошо согласуется с определениями при помощи других методов. С. Д.

61148. **О критерии «идеальности» термических диаграмм. Пти** (Sur le critère «d'idéalité» de diagrammes thermiques. Petit G.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 4, 301—302 (франц.)

61149. **О пределах применимости закона Рауля к идеальным разбавленным растворам. Дусе, Пти** (Sur les limites d'application de la loi de Raoult aux solutions idéales diluées. Doucet Y., Petit G.), J. phys. et radium 1954, **15**, № 4, 302—303 (франц.)

Продолжение дискуссии (См. РЖХим, 1954, 42769, 49539.) Н. К.

61150. **Электропроводность нитрата серебра в неводных и смешанных растворителях. Часть IV. Гриффит, Лоренс** (The conductivity of silver nitrate in non-aqueous and mixed solvents. Part IV. Griffiths V. S., Lawrence K. S.), J. Chem. Soc., 1956, March, 473—476 (англ.)

Измерены электропроводности Λ р-ров $AgNO_3$ различной конц-ии *c* в этиленгликоле и смесях этиленгликоля с водой, пиридином и хинолином. Для всех случаев наблюдается линейная зависимость λ от $\sqrt{c}$, при этом коэфф. наклона близок к вычисленному из теории Онзагера. Произведение $\Lambda_0\eta$ (η—вязкость) для р-ра $AgNO_3$ в этиленгликоле равно 1,65; в других гидроксилсодержащих р-рителях $\Lambda_0\eta$ для $AgNO_3$ имеет меньшую величину. Следовательно, в этиленгликоле ионы наименее сольватированы. Часть III см. РЖХим, 1956, 28606. С. Д.

61151. **Растворы спиртов в неполярных растворителях. Часть III. Вязкость разбавленных растворов первичных спиртов в бензоле, гептане и циклогексане. Стейвли, Тейлор** (Solutions of alcohols in non-polar solvents. Part III. The viscosities of dilute solutions of primary alcohols in benzene, heptane, and cyclohexane. Staveley L. A. K., Taylor P. F.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 200—209 (англ.)

Изучена вязкость (η) разб. р-ров первичных спиртов с числом (*N*=1—6; 8 и 10) атомов C в гептане (I), бензоле (II) и циклогексане (III). Для р-ров в I кривые $\eta=f(x)$ (η — уд. вязкость, *x* — молярная конц-ия) располагаются соответственно гомологич. ряду. Указанный порядок нарушается в р-рах в II и III, причем нарушения согласуются с обнаруженными ранее различиями в изменении объема (*V*) при растворении (часть II, J. Chem. Soc., 1952, 406). Предположив, что изменение *V* при растворении влияет на η примерно так же, как термич. расширение, авторы рассчитали ту η', какую имели бы исследованные р-ры при отсутствии изменений *V*. Показано, что $\eta=Ax+Bx^2$. Из кривых $A=f(N)$, где $A=d\eta'/dx$, при $x=0$, видно, что р-ры бутанола, пентанола и гексанола в II имеют меньшую η, чем можно было ожидать, за счет свертывания молекул спиртов в этих р-рах. Из рассмотрения $\eta=f(x)$ в предположении, что η р-ра складывается из η р-рителя и факторов, пропорциональных конц-иям мономерной и полимерной форм спиртов, следует, что наиболее вероятной является тримеризация. Б. Ш.

61152. **Объемы растворенных веществ в растворе. Розен** (The volumes of solute in solution. Rosen Joseph S.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 7—9 (англ.)

Удельные объемы растворенных в-в в р-ре ψ_2 рассчитаны по ур-нию $v_s = x_1 c^{\alpha}(v_w - b) + bx_1 + x_2\psi_2$ (v_s и v_w — уд. объемы р-ра и воды, x_1 и x_2 — весовые доли воды и растворенного в-ва, $\alpha = x_2/x_2^*$, где x_2^* — произвольно выбранная конц-ия, *b* — константа, определяемая из данных по сжимаемости воды, *c* — эмпирич. константа, характерная для данного растворенного в-ва). Вычисленные молярные объемы галогенидов щел. металлов в водн. р-ре очень близки к найденным другим методом (Scott A. F., J. Phys. Chem., 1931, **35**, 2315, 3379; 1934, **38**, 951). С. Д.

61153 Д. **Химическое изучение межгалогенных и полигалогенных комплексов в неводных растворителях. Скелли** (Study of the chemistry of interhalogens and polyhalogen complexes in non-aqueous solvents. Skelly Norman Edward. Doct. diss., State Univ. Iowa, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 958 (англ.)

61154 Д. **Растворимость и произведения растворимости для солей алюминия, галлия и цинка в 5-хлор-7-иод-8-хинолиноле. Ректенуолд** (The solubility and solubility product expression for the aluminum, gallium and zinc salts of 5-chloro-7-iodo-8-quinolinol. Recktenwald Gerald William. Doct. diss. Indiana Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1302 (англ.)

61155 Д. **Реакции между основанием (кристаллвиолетом) и кислотами в органических растворителях. Риглер** (Reaktionen von Systemen der Base des Kristallvioletts mit Säuren in organischen Lösungsmitteln. Rigler Ingeborg. Philos. Diss. Graz, 1955), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1, 8 (нем.)

61156 Д. **Исследование адиабатической сжимаемости бинарных жидких смесей. Персианова И. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

61157 Д. **Потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование обратимых органических окислительно-восстановительных систем. Пальчевский В. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1956

См. также: Растворимость 61026, 61028, 61037. Диффузия 60895, 60896, 60899, 60974, 61050. Структура р-ров 60744, 60751, 60754—60756, 60763, 60765, 60776, 60807, 60818, 60821, 60825, 60826 Кислотно-основные равновесия 61064. Твердые р-ры 60752, 60920. Др. вопр. 61035

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

61158. **Исследование свойств сурьмяного электрода при температурах выше 30°. Щербаков А. А.,** Тр. Уральск. н.-и. хим. ин-та, 1954, вып. 2, 264—269

При помощи водородного электрода определена температурная зависимость pH различных буферных р-ров

в интервале 20—60°. Установлено, что величина $\Delta pH/\Delta t$ для всех исследованных буферных р-ров в кислой области мала, но в щел. области быстро возрастает и достигает значительной величины ($\Delta pH=0{,}9$ при $\Delta t=60°$). Исследованы свойства Sb-электрода в р-рах при различных pH при 20—90°. Показано, что Sb-электрод дает хорошо воспроизводимые результаты при низких т-рах и значительно худшие — при высоких. Температурный коэфф. цепи из Sb-электрода в паре с хлорсеребряным электродом в интервале 40—80° изменяется приблизительно линейно. Применение Sb-электрода в области 30—40° практически неудобно из-за резкого изменения его температурного коэфф. в этой области т-р. Ю. Ю.

61159. **Замечание к работе Ноддака и Врабеца «Об электрохимическом поведении некоторых сульфидов тяжелых металлов». Пьонтелли** (Bemerkung zur Arbeit von W. Noddack und K. Wrabetz. Über das elektrochemische Verhalten einiger. Schwermetallsulfide. Piontelli R.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 100 (нем.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 25255. М. П.

61160. **Электрохимический ряд напряжений сульфидов. Ноддак, Врабец, Хербст** (Die elektrochemische Spannungsreihe der Sulfide. Noddack W., Wrabetz K., Herbst W.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 752—755 (нем.)

Для выяснения возможности установления практически применимого ряда напряжений сульфидов различных металлов проведены прецизионные потенциометрич. измерения э.д.с. цепей типа: M_xS_y | р-р соли M (в атм. N_2) | электрод сравнения и M_xS_y | тот же р-р | M. Оказалось, что потенциалы (φ) сульфидных электродов очень сильно зависят от отклонений состава M_xS_y от стехиометрического, что ранее (см. РЖим, 1956, 25255) было изучено на примере Ag_2S. В отдельных случаях избыток S может увеличивать φ на 50 *мв*; φ также очень чувствительны к следам O_2 в р-рах, особенно в случае сульфидов Bi и Mn. Измерения φ, проведенные в буферных р-рах, показали отсутствие (как правило) линейной зависимости между φ и pH и наличие влияния на φ природы присутствующих в р-ре анионов. Кроме того, φ зависит от движения электролита по отношению к электроду («мотоэлектрич. эффекты»). Получен следующий, более или менее воспроизводимый, ряд напряжений сульфидов (после ф-л указан норм. φ в вольтах по отношению к н. в. э., т. е. φ, соответствующий 1 н. конц-ии ионов M^{m+} в р-ре): Ag_2S / Ag^+ 0,85; CuS / Cu^{2+} 0,60; ZnS (природная цинковая обманка) / Zn^{2+} 0,50; Cu_2S / Cu^{2+} 0,48; Fe_2S (природный пирит) / Fe^{2+} 0,42; Bi_2S_3 / Bi^{3+} 0,38; PbS / Pb^{2+} 0,37; MnS / Mn^{2+} 0,16 и CoS / Co^{2+} 0,15. Главной потенциалопределяющей р-цией на сульфидных электродах является р-ция $M^{m+} + me + S \rightarrow MS$. Поскольку в р-рах нет ионов S^{2-} или HS^- в кол-вах, достаточных для потенциалопределяющих ионов, постольку описанные электроды не могут считаться электродами второго рода. И. З.

61161. **Особенности электрокапиллярного поведения ароматических соединений. Герович М. А.**, Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1278—1281

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 286, 9268) измерялись электрокапиллярные кривые в р-рах ароматич. углеводородов (I) и гидроароматич. углеводородов (II) и их оксипроизводных в этиловом спирте. Показано, что I, адсорбируясь на Hg, вызывают смещение точки нулевого заряда (φ_0) Hg в отрицательную сторону, причем их адсорбируемость на положительно заряженной поверхности (П) Hg выше, чем в максимуме электрокапиллярной кривой, и возрастает в ряду бензол < нафталин < фенантрен. II (циклогексан и декалин) не смещают φ_0 в отрицательную сторону и не обнаруживают преимущественной адсорбции на положительно заряженной П Hg. Высказано предположение, что такое отличие связано с взаимодействием адсорбированных молекул I с положительно заряженной П Hg, в результате чего положительный заряд с П Hg может частично перейти на ароматич. ядро при плоской ориентации бензольных колец при адсорбции. Предположение о плоской ориентации подтверждается расчетом максим. значений адсорбции Г и площадей S, занимаемых одной молекулой: при $\varphi=-0{,}4$ *в* для бензола, нафталина и фенантрена Г. 10^{10} составляют 2,05; 1,64 и 1,45 *моль/см²* и S равны 81, 101 и 111 А². На примере циклогексана и циклогексанола показано, что присутствие группы OH в II не вызывает сдвига φ_0 в отрицательную сторону; наличие группы OH в I приводит к увеличению сдвига φ_0 в отрицательную сторону ($\Delta\varphi_0$ для бензола—0,06, для фенола—0,15 *в*), т. е. при адсорбции на границе Hg/р-р I, содержащих полярную группу, эффекты, наблюдаемые, с одной стороны, при адсорбции на границе р-р/воздух и, с другой стороны, на границе Hg/р-р для незамещ. I, взаимно усиливают друг друга. Г. Ф.

61162. **Электрохимический метод исследования кинетики быстрых процессов адсорбции. Берзинс, Делаэ** (Electrochemical method for the kinetic study of fast adsorption processes. Berzins Talivaldis, Delahay Paul), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 906—909 (англ.)

Дан теоретич. анализ кинетики адсорбции нейтр. органич. в-в на электроде, потенциал которого является синусоидальной функцией времени (при амплитуде 0,005 *в*), при различных частотах (Фрумкин А. Н., Мелик-Гайказян В. И., Докл. АН СССР, 1951, **77**, 855). Получено ур-ние для поверхностной конц-ии адсорбированного в-ва при одновременном ограничении скоростью адсорбции и скоростью линейной диффузии в р-ре. Проанализированы условия, при которых скорость лимитируется диффузией или адсорбцией или обоими процессами одновременно. Из дифференциальной емкости двойного слоя получены параметры, характеризующие кинетику адсорбции. Могут быть определены скорости, соответствующие адсорбции или десорбции монослоя за 10^{-4} сек. По аналогии с токами обмена в электрохим. кинетике вводится понятие «скорость обмена» при равновесии в процессах адсорбции. С. Ж.

61163. **Основы и примеры применения новых устройств для измерения электродной поляризации. Пьонтелли** (Grundlagen und Anwendungsbeispiele neuer Meßanordnungen der Überspannungen. Piontelli R.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 778—782 (нем.), дискусс. 783—784

Доклад на общем собрании Бунзеновского физ-хим. об-ва. Дан краткий обзор теоретич. основ и способов применения различных новых конструкций электролитич. зондов и электродов сравнения для измерения электродной поляризации, не вносящих искажений в электрич. поле тока вблизи поляризуемого электрода и позволяющих точно учитывать, или вообще исключать, омич. потери в электролите между кончиком зонда и электродами (РЖХим, 1955, 13665, 13666). В дискуссии участвовали Эпельбуэн (Epelboin J.), Ланге (Lange E.) и Бокрис (Bockris G. O'M) И. З.

61164. **О некоторых электрических проблемах, связанных с измерением напряжения поляризации. Берточчи, Бьянки, Гуэрчи** (Sopra alcuni problemi elettrici relativi alle misure di tensione di polarizzazione. Bertocci Ugo, Bianchi Giuseppe, Guerci Carlo), Ann. chimica, 1954, **44**, № 1, 44—58 (итал.)

При применении прямоугольных импульсов тока для исследования поляризации с использованием описанных ранее (РЖХим, 1955, 13665, 13666) новых типов электролитич. зондов возникает дополнительное затруднение, вызванное наличием паразитных емкостей в электролитич. ячейке. Рассмотрены два электрич. контура, эквивалентных двум различным расположениям частей электролитич. ячейки. На основании проведенного исследования предлагаются схемы измерения поляризации, позволяющие свести к минимуму паразитные емкости. В. М.

61165. Перенос вещества у вращающихся цилиндров. Эйзенберг, Тобайас, Уилк (Mass transfer at rotating cylinders. Eisenberg Morris, Tobias C. W., Wilke C. R.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1955, **51**, № 16, 1—16 (англ.)

Исследованы общие законы переноса в-ва путем конвективной диффузии вблизи вращающихся цилиндров (ВЦ) в коаксиальных цилиндрич. сосудах на примерах растворения ВЦ, изготовленных из бензойной и коричной к-т, в воде и водно-глицериновых смесях, а также путем измерения предельных диффузионных токов на ВЦ из Ni в щел. р-рах $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ при анодной и катодной поляризации при различных диаметрах ВЦ и скоростях вращения. Охвачен интервал изменения чисел Рейнольдса (R_d) от 112 до 241 000 и критериев Шмидта (S_c) от 835 до 11 490. Экспериментально показано, что при турбулентном режиме ширина щели между ВЦ и неподвижным цилиндром-стенкой не влияет на скорость переноса в-ва. Полученные результаты могут быть охвачены общей корреляционной безразмерной ф-лой, представляющей критерий $i'_D = (k/V)Sc_c^{0,644}$ [k — коэфф. переноса (*см/сек*), V — линейная скорость вращения на поверхности ВЦ(*см/сек*)] как функцию R_d. Показано, что процессы растворения и электрохим. концентрационной поляризации на ВЦ, с одной стороны, и процессы трения, с другой стороны, описываются общим безразмерным ур-нием, отражающим общие свойства конвективной диффузии и вязкого трения вблизи ВЦ. И. З.

61166. Ионный перенос вещества и концентрационная поляризация на вращающихся электродах. Эйзенберг, Тобайас, Уилк (Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes. Eisenberg M., Tobias C. W., Wilke C. R.), J. Elektrochem. Soc., 1954, **101**, № 6, 306—319 (англ.)

С целью установления точных соотношений между физ., геометрич. и гидродинамич. характеристиками электролитич. ячейки с вращающимся цилиндрич. электродом (ВЦЭ) (расположенным коаксиально неподвижному цилиндрич. электроду) и скоростью переноса ионов к ВЦЭ или от ВЦЭ и с целью выяснения возможности точного расчета концентрационной поляризации (КП) и предельного диффузионного тока (I_k или I_a) на ВЦЭ в стандартных условиях проведены поляризационные измерения на Ni-электроде при 25° в щел. р-рах $Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-}$. Диаметр ВЦЭ ($d_i$) 1,273, 2,48 и 5,024 *см*, скорость вращения ВЦЭ (s) 101—1655 об/мин. Путем корреляции эксперим. данных получено ур-ние для расчета толщины диффузионного слоя (δ) на ВЦЭ: $\delta = 99{,}62\, d_i^{-0,40} \nu^{0,344} D^{0,356} \times S^{-0,70}$ (1), где ν — коэфф. кинематич. вязкости р-ра, D — коэфф. диффузии. Показано, что при вычислении δ по ур-нию (1) получаются близкие к эксперименту значения I_k, I_a и КП. Корреляция опытных данных производилась на основе общей для рассматриваемых процессов переноса в-ва линейной зависимости между логарифмом числа Рейнольдса и логарифмом параметра i'_D (см. пред. реф.). И. З.

61167. Метод изучения быстрых электродных реакций. Берзинс, Делаэ (Eine Methode für das Studium schneller Elektrodenreaktionen. Berzins Talivaldis, Delahay Paul), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 792—797 (нем.)

Детально изложена теория ранее описанного метода (РЖХим, 1956, 6492) изучения кинетики быстрых электродных р-ций, состоящего в регистрации кривых зависимости электродного потенциала от времени (t) при поляризации электрода с заданной, строго определенной зависимостью силы поляризующего тока (I) от t. Вид функции $I = f(t)$ может быть различным. В данном сообщении математически проанализированы 3 случая: 1) $I = f(t)$ — возрастающая ступенчатая функция; 2) $I = f(t)$ — обычный синусоидальный переменный ток; 3) $I = f(t)$ — переменный ток с импульсами прямоугольной формы. И. З.

61168. Перенапряжение при кристаллизации. Лоренц (Kristallisationsüberspannungen. Lorenz Wolfgang), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 9, 716—724 (нем.)

В развитие работ автора (РЖХим, 1954, 35680, 35681, 35682) изложена общая математич. теория двух схем кристаллизационной поляризации (КП) для случаев поляризации электродов постоянным и переменным токами. Согласно первой схеме, КП связывается с замедленной постройкой кристаллич. решетки из разрядившихся адсорбированных атомов металла, в частности с их замедленной поверхностной диффузией. По второй схеме КП связана с разрядом ионов металла только в центрах роста кристаллич. решетки. Обсужден также случай замедленного образования кристаллич. зародышей. И. З.

61169. Электродные потенциалы монокристаллов меди в фосфорной кислоте. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Ржевская Е. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 280—286

Исследованы электродные потенциалы монокристаллов (М) Cu в H_3PO_4 (уд. в. 1,53). М выращивались методом кристаллизации из расплава. Показано, что как статические, так и особенно динамические потенциалы (последние измерялись при анодной поляризации при плотностях тока 0,5—50 *а/дм²*) плоскостей куба, октаэдра и ромбододекаэдра существенно различаются между собой, причем наиболее положительный потенциал имеет плоскость ромбододекаэдра (Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Докл. АН СССР, 1949, 66, 227). С увеличением времени пребывания М в р-ре различие в статич. потенциалах постепенно уменьшается и через 270 мин. практически исчезает, тогда как различие динамич. потенциалов сохраняется. Дано объяснение установленных закономерностей на основании общей теории взаимного влияния ион-атомов в кристаллич. решетке с учетом распределения электронной плотности. Ю. Ю.

61170. Кислородное перенапряжение на никелевом электроде при больших плотностях тока. Турьян Я. И., Гольденштейн И. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 379—384

В продолжение работы (Фисейский В. Н., Турьян Я. И., Ж. физ. химии, 1950, 24, 567) исследовалось перенапряжение (η)O_2 на Ni-аноде в 7,5 н. KOH при i 0,04—10 *а/см²* и при т-рах 0—85°. Измерение потенциалов, установившихся во времени для данных i, производилось на вращающемся электроде. Сопоставление полученых кривых (η, lg i) при различных т-рах с данными прежней работы (см ссылку выше) позволяет сделать вывод о наличии на кривых в области i 10^{-5}—10 *а/см²* четырех различных участков. Линейные уча-

сти в области больших i, длина которых уменьшается с ростом т-ры, имеют коэфф. наклона, близкий к теоретич. значению $2{,}3RT/\alpha F$ (при $\alpha=0{,}45$), отвечающему замедленному разряду ионов OH^-. Резкий подъем i за линейными участками кривых (η, $\lg i$) в области больших i авторы связывают с началом образования высшего окисла Ni по сравнению с NiO_2, определяющим нижние границы линейных участков. Г. Ф.

61171. К теории электрополировки. Вагнер (Contribution to the theory of electropolishing. Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 5, 225—228 (англ.)

Развита математич. теория процесса электрополировки (ЭП) металлов, основанная на ранее высказанном (РЖХим, 1954, 18724) представлении, согласно которому наблюдаемый при анодном растворении металлов предельный диффузионный ток связан с диффузией к аноду «акцепторов» металлич. ионов (напр. ионов CN^- при ЭП Ag или молекул H_2O при ЭП в очень конц. р-рах H_3PO_4 или $HClO_4$). Такой механизм возникновения предельного диффузионного тока возможен, если свободная энергия не связанных с акцептором металлич. катионов (МК) значительно превосходит свободную энергию связанных катионов (СК) или если энергия активации процесса образования МК значительно больше, чем СК. Процесс, удовлетворяющий этим условиям, автор называет «идеальным процессом ЭП» и математически анализирует его протекание на неровной поверхности металла, имеющей в поперечном сечении вид правильной синусоиды, $y=b\sin(2\pi x/a)$, в предположении что $b \ll a$, т. е амплитуда этой синусоиды значительно меньше длины волны, и что $a \ll \delta$, где δ— толщина диффузионного слоя. Решение ур-ния диффузии для этого случая приводит к следующему основному результату: по мере анодного растворения металла, помимо смещения (u) среднего сечения ($y=0$) поверхности, происходит уменьшение амплитуды b, т. е. сглаживание поверхности. Рассмотрено обратное ЭП явление электролитич. травления, суть которого, согласно автору, состоит в проявлении различий в величине активационной поляризации на различных гранях микрокристаллов металлов при токах, меньших, чем предельный диффузионный ток. И. З.

61172. К теории электрополировки. Николас, Тегарт (Contribution to the theory of electropolishing. Nicholas J. F., Tegart W. J. Mc G.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 4, 93С — 94С (англ.)

Показано, что полученные Вагнером (см. пред. реф.) ф-лы для кинетики электрополировки могут быть получены в самом общем виде, если допустить, что скорость растворения определяется локальной кривизной поверхности металла. И. З.

61173. О механизме электроокисления серной кислоты в надсерную. Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1039—1041

Исследована зависимость выхода по току (ВТ) всего активного кислорода (активного кислорода, содержащегося в образовавшихся $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 и H_2O_2) при электроокислении H_2SO_4 в $H_2S_2O_8$ от конц-ии H_2SO_4 (5,0—35,87 н.) и анодной плотности тока i (2; 0,75 и 0,075 $a/см^2$). Для затруднения протекания побочных р-ций исследования проводились при 6—10° и высокой объемной плотности тока; продолжительность каждого опыта составляла 5 мин. Показано, что для исследованных i ВТ увеличивается с ростом конц-ии H_2SO_4 до некоторой максим. величины (напр., 76,6% при $i=2$ $a/см^2$ и 56,4% при $i=0{,}075$ $a/см^2$), а затем падает. Повышение i смещает максимум в сторону более разб. р-ров и увеличивает его значение. Сравнение полученных результатов с литературными данными по содержанию ионов HSO_4^- в р-рах H_2SO_4 в зависимости от их конц-ии указывает на параллелизм между ВТ и содержанием HSO_4^- в электролите и дает основание считать, что образование $H_2S_2O_8$ происходит по ур-нию $2HSO_4^- - 2e \rightarrow 2HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$. М. П.

61174. Теория полярографических предельных токов формальдегида в небуферных растворах. Коутецкий (Teorie polarografických limitních proudů formaldehydu v nepufrovanych roztocích. Koutecký Jaroslav), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1621—1630 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 625—661 (англ.; рез. русс.)

При полярографич. восстановлении формальдегида (I) (РЖХим, 1956, 9466) на поверхности Hg-электрода происходит образование ионов OH^-, диффундирующих от электрода в р-р и каталитически повышающих скорость гидратации и дегидратации I, если полярографич. восстановление I протекает в небуферной среде. На основании точной теории полярографич. токов при помощи констант скорости для р-ции в буферных р-рах выведено ур-ние для абс. значений предельных токов. Из этого ур-ния вытекает, что при небольших конц-иях I и низких значениях периода капания (ПК) t_1 предельный ток имеет тот же характер, как кинетич. ток, обусловленный предшествующей мономолекулярной хим. р-цией ($\bar{i} \sim c_1h^0$; $i \sim t^{2/3}$, где $\bar{i}$ и i — соответственно средний и мгновенный ток, c_1 — аналитич. конц-ия I, h — высота столба Hg). При больших значениях ПК и более высоких конц-иях I $\bar{i}$ снижается с ростом ПК ($\bar{i} \sim h^{-1/2}$) и $i \approx t^{1/6}$. В этом случае ионы OH^- оказывают влияние на скорость р-ции. При этих условиях справедливо соотношение $(i/i_d) = 0{,}966 \times \times (\sqrt{D_F/D_{OH}})\,K_h k_{OH} t_1 [CH_2O]^*$, где D_F, D_{OH} — коэфф. диффузии I и ионов OH^-, K_h — константа равновесия гидратации, K_{OH} — константа скорости взаимодействия I с ионами OH^-, найденная для буферных р-ров, и $[CH_2O]^*$ — аналитич. конц-ия I. Согласно приближенному решению (см. ссылку выше) токи должны быть приблизительно на $1/3$ выше; результаты опытов лучше отвечали приближенному решению, что было вызвано, однако, недостаточным удалением ионов OH^- после отрыва капли. После устранения этого влияния опытные данные согласуются с точной теорией (РЖХим, 1956, 46550). P. Zuman

61175. Измерение катодного перенапряжения при электролитическом получении алюминия. Пьонтелли, Монтанелли (Misure di sovratensione catodica nell'elettrolisi per la produzione di alluminio. Piontelli R., Montanelli G.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 672—678 (итал.)

Предложен метод измерения катодного перенапряжения в расплавах солей с применением электрода сравнения. Сняты поляризационные кривые при 1000°С для расплавов, 96% Na_3AlF_6+4% Al_2O_3 и 91% Na_3AlF_6+4% Al_2O_3+5% Al_2F_3. М. П.

61176. Интерпретация процесса электролитического получения алюминия из расплава. Грётхейм (Osservazioni sull'interpretazione dei procedimenti per l'elettrolisi dell'alluminio. Grjotheim Kai), Alluminio, 1953, 22, № 6, 679—689 (итал.)

Исследовано поведение Na и Al в расплаве Na_3AlF_6. Выяснено, что в промышленной ванне Al ведет себя как более благородный металл, чем Na (Grünert E., Z. Elektrochem., 1942, 48, 393). Рассмотрен вопрос о существовании одновалентного Al. М. П.

61177. II. Получение алюминия в результате вторичной реакции. Термодинамика электродных процессов. III. Новое объяснение анодного эффекта, основанное на представлении о «сольватации» ионов

в процессе электролиза расплава с целью получения алюминия. Возможное образование перфторидов на аноде. IV. Существует ли зависимость между составом газов, выделяющихся при электролизе, и выходом по току? Возникновение CO. Изменение расстояния между электродами. Прюво (II. Formation secondaire de l'aluminium. Termodynamique des réactions aux électrodes. III. Nouvelle explication de l'effet anodique par la considération de la «Solvatation» des ions en electrolyse ignée de l'Al. Existence possible des perfluorures à l'anode. IV. Y a-t-il une relation entre la composition des gaz d'électrolyse et le rendement Faraday? Origine du CO. Variation avec la distance interpolaire. Pruvot E.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 699—707, 709—717, 721—729 (франц.)

II. Показано, что Al образуется в результате вторичной р-ции: $3Na+AlF_3 \rightarrow Al+3NaF$. Рассмотрены стабильность различных комплексов в расплавах и термохим. баланс процессов при электролизе.

III. В расплаве имеется достаточное кол-во Al_2O_3 для образования CO_2 путем р-ции Al_2O_3 с CF_4. Полученный CO_2 диссоциирует в электрич. дуге на CO и O. Потери F вследствие анодного эффекта обусловлены летучестью AlF_3 и возможным образованием перфторида. Показано, что на образование 1 моля CO расходуются 4 фарадея.

IV. Термодинамич. расчеты подтверждают результаты предыдущего сообщения. Наблюдается хорошее согласие между составом выделяющихся газов и выходом по току При расстояниях между анодом и катодом >3 *см* содержание CO приблизительно постоянно, при меньших расстояниях кол-во CO быстро увеличивается. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 23037. М. П.

61178. **Энергетический баланс при электролитическом получении алюминия. Пьонтелли** (Considérations sur le bilan énergétique de l'électrolyse pour la production d'aluminium. Piontelli R.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 731—748 (франц.)

Термодинамич интерпретация энергетич. баланса при электролитич. получении Al. М. П.

61179. **Соотношение между ионным током и напряжением внутри окисного слоя на пассивном железе. Вейль** (Die Beziehung zwischen Ionenstrom und Spannung innerhalb der Oxydschicht auf passivem Eisen. Weil K. G.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 711—715 (нем.)

С целью изучения процессов, определяющих наступление стационарного состояния для пассивного Fe, находилась зависимость между плотностью тока (I), потенциалом (E) и толщиной слоя (δ) на анодно запассивированном Fe в 1 н. H_2SO_4 в отсутствие окислителей. Для этого измерялись кривые изменения E во времени (t) в условиях включения анодного тока I, избыточного по сравнению с током стационарного растворения при E=const (I_k) (Franck U. F., Weil K., Z. Elektrochem., 1952, 56, 814) для различных I. Получена линейная зависимость между величиной $(I-I_k)t$ и E при I=const, что означает пропорциональность между ε и δ, так как $\delta=(I-I_k)t+\delta_0$(δ_0—начальная толщина слоя, одинаковая во всех проведенных опытах). При δ=const E и I связаны экспоненциальной зависимостью. Полученные результаты подтверждают основное положение гипотезы Феттера (РЖХим, 1955, 20866, 20867) о движении находящихся в ионной форме частиц металла через окисный слой под действием электрич. поля внутри слоя, а также позволяют внести поправку в эту гипотезу, объясняя смысл «фладе-потенциала». Дано ур-ние, позволяющее определить δ_0 (в виде кол-ва электричества, накопленного в слое) и уд. сопротивление окисного слоя (ρ). Найдено, что $\delta_0=8$ *мк/см²* и $\rho \approx 10^{12}$ *ом см* (при расчете на Fe_2O_3 с учетом коэфф. 3 для поправки на неоднородность поверхности). Даны схематич. изображение и анализ кривых (E, t) на пассивном Fe для нескольких характерных случаев нестационарного состояния. Г. Ф.

61180. **Падение потенциала внутри пассивирующего слоя на железе и «фладе-потенциал». Гёр, Ланге** (Der innere elektrische Potentialabfall in der Passivitätsschicht des Eisens und die Flade-Bezugsspannung («Fladepotential»). Göhr H., Lange E.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 1, 12—13 (нем.)

Высказана возможность объяснения так называемого фладе-потенциала (U_h) не падением потенциала внутри пассивирующего слоя (Fe_3O_4) на железе (РЖХим, 1955, 20867), так как эксперим. значения U_h при этом оказываются выше расчетных (напр 0,58 *в* вместо 0,30—0,25 *в*), а образованием на поверхности Fe слоя нестабильной модификации γ-Fe_2O_3 с решеткой, сходной с решеткой Fe_3O_4, и с теплотой образования, которая на ~ 4 *ккал/моль* ниже, чем у стабильной Fe_2O_3. И З.

61181. **Об анодном поведении никеля в растворах соляной кислоты, хлорида натрия и хлорида никеля. Маху, Рагеб** (Über das anodische Verhalten von Nickel in Salzsäure-, Natriumchlorid- und Nickelchloridlösungen. Machu Willi, Ragheb Adly), Werkstoffe und Korrosion, 1953, **4**, № 12, 429—436 (нем.)

Исследовалось анодное поведение Ni в 0,1—10 н. HCl и 0,1—5 н. NaCl при комнатной т-ре и в р-ре 400 *г/л* $NiCl_2 \cdot 6H_2O+60$ *г/л* H_3BO_3 при 40—100°. Измерялись кривые изменения анодной плотности тока (i) во времени (t) для различных (0,105—1,023 *а/см²*) начальных значений i (i_0). Для получения воспроизводимых (i, t)-кривых применялась предварительная 7—8-кратная анодная обработка шлифованной поверхности Ni с прерыванием тока и дополнительная шлифовка после каждой такой обработки. Для всех исследованных р-ров на (i, t)-кривых наблюдаются два спада i, характер которых зависит от состава р-ра и i_0. Эти спады объясняются двумя последовательными процессами пассивирования Ni, один из которых связан с образованием пленки соединений Ni^{2+}, а второй — с образованием пленки, частично состоящей и из соединений Ni более высокой валентности (Ni^{3+} или Ni^{4+}). Постоянство i между двумя спадами на (i, t)-кривой связывается с переходом в р-р ионов Ni^{3+} или Ni^{4+}. Показано, что в исследованных условиях справедливо ур-ние: $t_p = B\,\{i_0/(F_0-F)\}^{-n}$, где t_p — время пассивации, (F_0-F) — свободная поверхность пор и B и n — постоянные. Двум спадам i на (i, t)-кривой отвечают две пары значений B и n, зависящие от конц-ии и состава р-ра. Найдено, что в р-ре $NiCl_2+H_3BO_3$ значение t_p линейно возрастает с ростом т-ры. Полученные результаты подтверждены визуальным наблюдением слоев, образующихся на электроде в процессе пассивации, исследованием состава р-ра после растворения Ni, а также измерениями кривых зависимости потенциала (E) от t. Показано, что при i = const E практически не изменяется, а при падении i происходит сдвиг E в положительную сторону. Г. Ф.

61182. **Некоторые научные проблемы, связанные с работой гальванических элементов с двуокисью марганца. Бренe** (Quelques problèmes scientifiques essentiels des cellules électrochimiques au bioxyde de manganèse. Brenet J.), Rev. gén. électr., 1956, **65**, № 1, 61—64 (франц.)

Обзор. Библ. 48 назв. М. П.

61183. **Поведение двуокиси марганца при деполяризации. Брене, Грунд, Муссар** (Comportement des bioxydes de manganèse dans la depolarisation. Brenet J., Grund A., Moussard A.-M. m-me), Rev. gén. électr., 1955, **64**, № 10, 513—516 (франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1953, 4404) рентгенографически исследовались следующие порошки двуокиси марганца, применяемые в марганцово-цинковых элементах с насыщ. р-ром NH_4Cl: 1) неактивного пиролюзита типа рутила (β-MnO_2) и активных; 2) MnO_2, полученной неэлектрохим. путем, представляющей смесь α-MnO_2 (криптомелана) и, вероятно, β-MnO_2, и 3) γ-MnO_2, полученной путем анодного окисления р-ра соли Mn^{2+} с примесью кристаллич. пиролюзита. Рентгенограммы снимали до и после разряда элемента на сопротивление 10 *ом* при глубине разряда 300 или 1200 — 1300 *к/г*. В процессе разряда двуокиси типа 1 и 2 постепенно переходят в манганит MnOOH, тогда как 3 не изменяет резко своей кристаллич. структуры после прохождения 1000 *к/г*, и только при дальнейшем разряде рентгенографически обнаруживаются Mn_2O_3 и грутил (MnOOH). А. Г.

61184. **Внутреннее сопротивление и поляризация в аккумуляторах. Уиллинганз** (Resistance and polarization in a storage battery. Willihnganz E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 3, 99—101 (англ.)

С помощью моста переменного тока при частотах 30—16 000 *гц* изучалось внутреннее сопротивление Pb-аккумулятора емк. 100 *а-ч*. При измерениях аккумулятор рассматривался как источник э. д. с., соединенный последовательно с сопротивлением (*R*), емкостью (*C*) и индуктивностью (*L*). Установлено, что при частотах ниже *3 кгц* наблюдается поляризация электродов. Кажущаяся *L* оказалась постоянной и не связанной с хим. изменениями; она составляет долю *μгн*. Кажущиеся значения *R* и *C* зависят от частоты. При 1—3 *кгц* *R* составляет ~1 *мом*, при 60 *гц* оно на 10—20% больше. При 60 *гц* *C* составляет 15—20 *ф*, а при 1 *кгц* уменьшается до значений, не поддающихся измерению. Указанные изменения происходят на поверхности раздела Pb—H_2SO_4. В. Л.

61185. **Полярографическая конференция.** (Konferencja polarograficzna. E. S.), Farmac. polska, 1956, **12**, № 3, 71—72 (польск.)

61186. **Полярографические исследования электродных процессов. Тамамуси** (Studies on the electrode process in polarography. Tamamushi Reita), お茶の水女子大學，自然科學告， Отяномидзу дзё си дайгаку сидзэн кагаку хококу, Natur. Sci. Rept., Ochanomizu Univ., 1955, 5, № 2, 239—283 (англ.)

Обзор теор. и эксперим. работ автора и Танака (Tanaka N.), посвященных изучению восстановления простых и комплексных ионов металлов и механизма разряда ионов водорода. Библ. 37 назв. В. Л.

61187. **Каталитические электродные реакции в полярографии. V. Каталитические токи на струйчатом электроде. Корыта** (Katalysierte Elektrodenreaktionen in der Polarographie. V. Katalytische Ströme an der strömenden Elektrode. Koryta J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1125—1130 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 15718.

61188. **Полярографический максимум II рода в растворах, очищенных активированным углем. Мицка** (Polarografická maxima II. druhu v roztocích vyčištěných aktivním uhlím. Mička Karel), Chem. listy, 1955, **49**, № 8, 1148—1151 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ 1956, **21**, № 4, 940—944 (русс.; рез. нем.)

Установлено, что прибавление активированного угля к р-ру, содержащему Cd^{2+}, Hg^{2+} и Tl^{+} приводит к росту полярографич максимума (М) 2-го рода (Крюкова Т. А., Ж. физ химии, 1946, 20, 1179; Завод. лаборатория, 1948, 14, 511, 639, 767); при этом М наблюдается в более широком интервале потенциалов. Активированный уголь лучше очищает р-р от поверхностно-активных в-в (ПАВ), чем это достигается другими методами. Показано, что ПАВ в конц-иях, обычно характерных для водн. р-ров неорганич. в-в, обладают такой же активностью, как $2 \cdot 10^{-4}$%-ный р-р желатины. Изучены движения электролита у поверхности капель Hg, сопровождающие М 2-го рода. Обнаружен новый тип М, отличающихся неправильным характером этих движений и независимостью от конц-ии индифферентного электролита P. Zuman.

61189. **Полярографическое исследование поверхностного действия некоторых четвертичных солей аммония. Мэмэлигэ** (Cercetarea polarografică a activitătii interfaciale a unor săruri cuăternare de amoniu. Mămăligă Xenia), Comun, Acad. R. P. R., 1955, 5, № 11, 1583—1591 (рум.; рез. русс., франц.)

Изучалась поверхностная активность (ПА) хлоридов N-цетилпиридина (**I**), 3-карбокси-N-цетилпиридина (**II**), 3-амидо-N-цетилпиридина (**III**), N-октилпиридина (**IV**), 3-карбокси-N-октилпиридина (**V**) и 3-амидо-N-октилпиридина (**VI**) по их влиянию на полярографич. максимум на волне восстановления O_2. **I—III** имеют сходную ПА, подавляя максимум O_2 на 50% в почти одинаковых конц-иях. **IV—VI** обладают различной ПА. По мнению автора, радикал цетил в отличие от радикала октила практически парализует влияние групп —COOH и —$CONH_2$ на ПА соответствующих соединений. С. Ж.

61190. **Полярографическое исследование комплекса As(3+) с винной кислотой. Трифонов, Еленкова** (Polarographische Untersuchung des Arsen (III)-Komplexes mit der Weinsäure. Trifonow A., Elenkowa N.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 3, 123—137 (нем.)

Исследовалось полярографич. восстановление комплекса H_3AsO_3(**I**) с винной к-той (**II**), имеющего предполагаемый состав $M(AsO)C_4H_4O_6$ (**III**), где $M = Na^+, K^+$ или NH_4^+. На фоне Na_2SO_4 (~0,1 *M*) получены хорошо выраженные предельные токи (I_1), пропорциональные конц-ии **III** (c_3) в интервале c_3 10^{-4}—$10^{-2}M$, линейно зависящие от $\sqrt{h}$ и имеющие температурный коэфф. ~2%. $E_{1/2}$ зависит от c_3 и от т-ры. При постоянной конц-ии **I** (c_1) и возрастающей конц-ии **II** (c_2) I_1 растет, если $c_2 < c_1$ (в *экв.*) При $c_2 \geqslant c_1$ $I_1 = \text{const}$. При $c_2 > c_1$ появляются вторая (I_2) и третья (I_3) волны. С ростом c_2 I_2 сначала возрастает, а затем достигает постоянного значения. I_3 увеличивается с ростом c_2 и с уменьшением c_1. При $c_2 \gg c_1$ на полярографич. кривых наблюдаются острые максимумы, высоты которых пропорциональны c_1. Предполагается, что I_1 определяется восстановлением **III**, при котором потребляются ионы H^+ в кол-ве, пропорциональном c_3; I_2 связано с выделением водорода, катализируемым As, образующимся при восстановлении **III**; I_3 обусловлено восстановлением ионов H^+, образующихся при диссоциации **II** и не израсходованных в двух первых процессах. По ур-нию Ильковича найдено, что в р-ции участвуют 3 электрона. Дана схема восстановления **III**. Указывается, что пригодные для аналитич. целей волны получены также на фоне KCl, KNO_3 и $CaCl_2$. На фоне $NH_3 + NH_4Cl$ при pH 8,3—10,7 образуется только одна волна, высота которой пропорциональна c_1. Г. Ф.

61191. **Установление последовательности заместителей. Потенциал восстановления и адсорбция на ртутном электроде. Холлек** (Substituentenreihung. Reduktionspotentiale und Adsorption an Quecksilberelektroden. Holleck L.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 1, 13—14 (нем.)

Для замещ. бензальдегидов и нитробензолов в кислых р-рах $E_{1/2} = a - b$ pH, где a — значение $E_{1/2}$ при pH=0, а $b = 0,058$/pH *в* (РЖХим, 1956, 9480). Однако эксперим. значения b обычно больше, а иногда меньше этой величины. Обсуждаются причины этого расхождения. Так как $E_{1/2}$ с ростом pH становится более отрицательным, то адсорбция восстановленной и окисленной форм

может изменяться. Если адсорбция восстановленной формы при этом снижается, то $E_{1/2}$ с ростом pH все более и более приближается к $E_{1/2}$ неадсорбирующейся молекулы и, следовательно, $b>0,058$/pH. Тот же эффект должно давать возрастание адсорбции окисленной формы при более отрицательных потенциалах. При снижении адсорбции окисленной формы с ростом pH должно выполняться соотношение $b<0,058$/pH. С. Ж.

61192. **Анодные волны цистеина на конвекционном и капельном ртутных электродах. Кольтгофф, Стрикс, Танака** (The anodic waves of cysteine at the convection and dropping mercury electrodes. Kolthoff I. M., Stricks Walter, Tanaka Nobuyuki), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5211—5215 (англ.)

С помощью конвекционного (РЖХим, 1955, 28592; 1956, 18877) и капельного Hg-электродов изучены анодные волны цистеина при pH 1—13. На поляризационных кривых, измеренных с помощью конвекционного электрода в направлении от отрицательных E к положительным, в р-рах с pH, отличающимся от 9, имеется предволна, которая приписывается образованию пленки цистеината Hg на электроде. При более положительных E пленка разрушается и появляется нормальная волна, соответствующая образованию цистеината Hg. Из величины поверхности, ограниченной участком поляризационной кривой, который соответствует катодному растворению пленки (измерена от положительных E к отрицательным), вычислена толщина пленки, которая оказалась равной толщине монослоя цистеината Hg. Пленка, возникающая на капельном Hg-электроде при pH 5 и при конц-ии цистеина $>2,5\cdot10^{-4}M$, также имеет мономолекулярную толщину. Образование пленки на обоих электродах устраняется при 80°, а также при 25° в присутствии дитиодигликолевой к-ты. С. Ж.

61193. **5-метилфурфурол и его полярографическое поведение. Маркман А. Л., Гороховская А. С.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 283—288

Показано, что для 5-метилфурфурола (I) в водн. буферных р-рах подобно фурфуролу (II) (Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж., Полярография, М., 1948, 342—343) $E_{1/2}$ линейно зависит от pH в области pH 1—9, а при pH 9,5—13,3 $E_{1/2}$=const. Константа диффузионного тока I зависит от pH, имея максим. значение для р-ров с pH 7—11. На фоне 0,1 н. NH_4Cl I дает одну волну, а на фоне 5%-ной K_2CO_3 — две волны, высоты которых пропорциональны конц-ии I в интервале 10^{-4}—10^{-2} M. Указывается, что из-за близости $E_{1/2}$ раздельное определение I и II как в водн., так и в водно-спирт. р-рах невозможно. Г. Ф.

61194. **Полярографическое исследование трифенилтетразолийхлорида. Ямбор** (A trifeniltetrazoliumklorid polarográfias vizsgálata. Jámbor Béla), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 4, № 3, 177—190 (венг.)

См. РЖХим, 1956, 12499.

61195. **О природе активации при реакции окисления азота в электрическом разряде. Еремин Е. Н., Людковская Б. Г.,** Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1953, № 2, 98—110

Изучено влияние давления (P) и силы тока (i) на «равновесно-стационарную конц-ию» (РСК) NO при синтезе NO из воздуха в тлеющем разряде. При i=175 *ма* РСК NO сначала резко увеличивается с повышением P, а затем, достигнув максимума (8,05% при 200 *мм* рт. ст.), постепенно уменьшается. При тех же P и i смесь состава 47,5% O_2 и 51,9% N_2 дает РСК NO 11,42%. При P=20 *мм* рт. ст. РСК NO увеличивается с ростом i от 50 до 500 *ма* и при 500 *ма* достигает 1,8%. Показано, что с увеличением i и P РСК NO первоначально увеличивается линейно с ростом произведения iP, однако при больших значениях iP РСК NO проходит через максимум. Обсужден вопрос о роли поверхностной р-ции при образовании NO, которая объяснена рекомбинацией атомов N и O на поверхности. Высказано предположение о частичном гомог. образовании NO при рекомбинации атомов N и O. Ю. Е.

61196. **Электролитический аналог полупроводникового триода. Лито, Бардин** (Electrolytic analog transistor. Letaw Harry, Bardeen John), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 5, 600—606 (англ.)

Описаны электролитич. трехэлектродные ячейки, являющиеся аналогами полупроводниковых триодов («транзисторов») и дана теория их действия. Аналогами электронов и дырок в p-n-p-триодах являются восстановленная и окисленная формы потенциалопределяющих частиц в р-ре. И. З.

61197 К. **Основы электрохимии. Прхлик** (Základy elektrárenské chemie. Prchlík Jiří. Praha, SNTL, 1955, 272 s., il., 14,60 Kčs) (чеш.)

61198 К. **Венгеро-чехословацкая полярографическая конференция, состоявшаяся 11—14 августа 1955 г. в Веспрем. I.** (Magyar — Csehszlovák Polarográfiai Konferencia. I. Veszprém 1955. augusztus 11—14.— előadásai. Veszprém, 1955, 83 l.) (венг.)

61199 Д. **Электролитическое восстановление ароматических олефинов и хинонов в ацетонитриле и диметилформамиде. Блага** (Electrolytic reductions of aromatic olefins and quinones in acetonitrile and in dimethylformamide. Blaha Eli William. Doct. diss. State Univ. Iowa, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 7, 1169—1170 (англ.)

61200 Д. **Полярографическое поведение ионов металлов в водноуксуснокислой и водномуравьинокислой средах. Агасьева В. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Кишиневск. ун-т, Кишинев, 1955

См. также: Электроосаждение металлов 62185—62187, 62197—62200, 62203, 62206, 62225, 62227. Коррозия 62276, 63820, 63822, 63826, 63831, 63834, 63854, 63855, 63869, 63873, 63874, 63877. Полярография 61264, 61804, 61806, 61824, 61836, 61837, 61844, 61864, 61869, 61907, 61910, 62938, 63509; 18078Бх. Хим. источники тока 62180, 62181, 62217. Электропроводность 61032, 61128, 61150, 61256, 61258, 61267, 61622, 61803, 63584, 63668. Методика электрохим. измерений 61786, 62020, 62031, 64023. Др. вопр. 60846, 60876, 60892, 61681, 62017, 63608, 63621, 63807.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

61201. **Поверхностные свойства карбоксиметилцеллюлозы. Штавиц, Клаус** (Das Verhalten der Carboxymethylcellulose an Grenzflächen. Stawitz J., Klaus W.), Fette — Seifen — Anstrichmittel, 1956, 58, № 1, 45—49 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано поверхностное натяжение водн. р-ров карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на границе с воздухом и с невод. жидкостями и влияние КМЦ на электрофоретич. подвижность частиц суспензий. Показано, что КМЦ обладает очень слабой поверхностной активностью и практически не адсорбируется на таких адсорбентах, как бентонит или сажа. Однако добавки КМЦ к 0,1%-ной суспензии бентонита несколько повышают подвижность его частиц. Авторы объясняют это влиянием высокого заряда анионов КМЦ и (при более высоких конц-иях р-ров) образованием ими рыхлой структурной сетки, вместе с которой происходит перемещение частиц в электрич. поле. А. Т.

61202. Зависимость поверхностного давления от площади для пленок из полифторсоединений четырехзамещенного аммония на поверхности жидких углеводородов. Эллисон, Зисман (Force—area properties of films of polyfluoroquaternary ammonium compounds on hydrocarbon liquid substrates. Ellison A. H., Zisman W. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1233 (англ.)

При изучении зависимости поверхностного давления от площади для пленок из $F(CF_2)\cdot CONH(CH_2)_3N(CH_3)_3J$ (I) на поверхности раздела жидкий углеводород (цетан, минер. масло, диэтилдиизопропилбензол) — воздух установлено, что при тщательной очистке углеводородов от полярных примесей вычисленное значение площади поперечного сечения A молекул I после испарения р-рителя (изопропилового спирта) равно 18A², что составляет около половины A фторированной парафиновой цепи, а при наличии полярных примесей или перекисных соединений A достигает через двое суток значения 45 A² Подобное изменение авторы объясняют взаимодействием полярных молекул р-рителя с молекулами пленки и переходом от бимолекулярной пленки к мономолекулярной. Н. П.

61203. Поверхностная диффузия водорода и кислорода на вольфраме. Уэртман, Гомер, Ланди (Surface diffusion of hydrogen and oxygen on tungsten. Wortman R., Gomer R., Lundy R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 161—162 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 28664), с помощью эмиссионного микроскопа изучена поверхностная диффузия (ПД) H_2 и O_2, предварительно адсорбированных в виде плотного монослоя на плоскости (011) вольфрамового острия микроскопа. ПД начинается при 205° К для H_2 и 500° К для O_2 и протекает с четкой границей раздела радиально от покрытого участка плоскости 011 на плоскости других индексов. Предварительная оценка энергий активации ПД дает ~9 *ккал* для H_2 и ~19 *ккал* для O_2. Предложен механизм ПД, основанный на предположении о наименее прочной связи (наибольшей подвижности) H_2 и O_2 на плоскости (011), атомы W которой наиболее плотно упакованы и которая, таким образом, является наиболее «гладкой». Сделан вывод, что уменьшение теплоты адсорбции газов с ростом степени покрытия поверхности металлов объясняется 2 типами неоднородности: 1) кристаллографич. анизотропией и 2) наличием различных активных мест на данной кристаллографич. плоскости. З. В.

61204. Теплоты адсорбции на специально подготовленной однородной поверхности. Стил, Астон (Heats of absorption on a prepared uniform surface. Steele W. A., Aston J. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1547 (англ.)

При 14,5° К измерены теплоты q адсорбции He на чистой TiO_2 (I) и TiO_2, покрытой Ar со степенью покрытия $\theta=0,5$ (II). Кривые (q, θ) сравнены с прежними данными той же лаборатории для I. На I q резко убывает с ростом θ, а на II почти не изменяется. Сделан вывод, что Ar сглаживает шероховатость поверхности и заполняет микротрещины I, чем подтверждается точка зрения о топографич. происхождении центров с повышенной q. З. В.

61205. Адсорбция He³ и He⁴ на активном угле. Гофман, Эдескути, Хаммел (Adsorption of He³ and He⁴ on activated charcoal. Hoffman C. J., Edeskuty F. J., Hammel E. F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 124—130 (англ.)

Объемным методом сняты изотермы адсорбции He³ (99,7% He³, 0,25±0,08% He⁴, остальное — изотопы водорода) при 2,45 и 3,00° К, чистого He⁴ при 3,95° К и N_2 при 75,6° К на активном угле (АУ) с уд. поверхностью по БЭТ 1554 *м²/г*. Несовпадение объемов (V_m) He³, He⁴ и N_2, необходимых для образования монослоя, и отличие изостерич. теплоты адсорбции He³ от теплоты конденсации свидетельствуют об отсутствии капиллярной конденсации этих газов на АУ, по крайней мере, в области завершения монослоя. V_m у He³ и He⁴ приблизительно одинаковы. Наилучшее совпадение с опытной изотермой He³ для 3,00° К дает кривая, рассчитанная по ур-нию БЭТ с числом адсорбционных слоев $n=1,1$, определенным из опытных данных методом Джойнера и др. (Joyner и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 2182). З. В.

61206. Обезгаживание стекла. Тодд (Outgassing of glass. Todd B. Johnson), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 10, 1238—1243 (англ.)

Изучено термич. (100—530°) обезгаживание стекол: викор (96% SiO_2) $CaO+Al_2O_3+SiO_2$, $B_2O_3+SiO_2$, $PbO+$ $+B_2O_3+SiO_2$, $Na_2O+CaO+SiO_2$, $K_2O+Na_2O+PbO+SiO_2$, $K_2O+Na_2O+BaO+SiO_2$. Показано, что газы, выделяющиеся при нагревании до 480°, содержат не менее 98,2% H_2O. Выше 300° кол-во $H_2O(V)$, выделяемое единицей поверхности, подчиняется ур-нию $V=$ $=mt+s$, где t—время прокаливания, а m и s — константы, причем s отвечает кол-ву H_2O, которое быстро выделяется при любой т-ре из тонкого поверхностного гидратированного слоя стекла (s растет при старении стекла и убывает при его обработке 1%-ной H_2F_2). Сравнение этой ф-лы с законом Фика показывает, что процесс выделения H_2O определяется ее диффузией к поверхности стекла. По кривым ($\lg m$, $1/T$) вычислены энергии активации диффузии H_2O, заключающиеся в пределах 36—75 *ккал/моль*. Вычислены коэфф. диффузии H_2O в стекле викор, изменяющиеся от $6,1\cdot10^{-13}$ при 430° до $6,1\cdot10^{-11}$ *см²/сек* при 530°. Дан метод расчета кол-ва H_2O, диффундирующей из стекла в вакуум в любой момент времени прокаливания. З. В.

61207. Об адсорбции селена на активированных углях. Чижиков Д. М., Альтшулер О. В., Звиададзе Г. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 1, 220—222

С помощью γ-радиоактивного Se⁷⁵ изучена адсорбция Se в динамич. условиях на активных углях марок АГ и КАД из смеси паров Se и S в аргоне, получавшейся испарением сплавов Se-S с 0,016—5% Se. Во всех случаях отношение Se/S на адсорбенте в 2,5—3 раза выше, чем в сплаве, и в 5—6 раз выше, чем в парах. С повышением т-ры адсорбция Se резко убывает. При десорбции S удаляется более полно. 15—20% Se не удаляются даже при нагреве до 1000° и действии различных р-рителей: Na_2S, пиридина, H_2SO_4, HNO_3 и щелочей; эта часть Se необратимо хемосорбируется или образует твердый р-р Se в углероде. Основная часть Se адсорбируется физически. З. В.

61208. Об изменении магнитной восприимчивости активного угля при сорбции хлора, брома или иода. Юца, Шмидт (Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle beider Sorption von Chlor, Brom oder Jod. Juza Robert, Schmidt Paul), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 428—434 (нем.)

На активном угле (АУ), полученном обугливанием х. ч. сахарозы и активированном сначала водяным паром, а затем Cl_2, сняты изотермы сорбции Cl_2 (—79,6°) и J_2 (141°) с параллельным измерением методом Гуи магнитной восприимчивости (χ) АУ. Результаты сравнены с полученными ранее для Br. Адсорбция (*г-атом/г* АУ) уменьшается от Cl_2 к J_2, так как растет площадь, занимаемая молекулой галогена и, кроме того, наблюдается эффект ультрапористости. При равной адсорбции Cl_2, Br_2 и J_2 диамагнитная χ АУ уменьшается приблизительно одинаково. Уменьшение χ АУ свидетельствует о том, что, кроме сорбции на поверхности кристаллитов графита, галогены внедряются также между

углеродными слоями графита. Предполагается, что продукты галогенирования АУ способствуют такому внедрению. З. В.

61209. **Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения. Никитин В. А., Сидоров А. Н., Карякин А. В.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 1, 117—128

Измерены ИК-спектры поглощения микропористого стекла (МС) в интервале частот 2000—10 000 *см*$^{-1}$ при адсорбции на нем паров H_2O и D_2O. В случае H_2O в неисследованной ранее области основных частот валентных колебаний групп OH (3100—3800 *см*$^{-1}$) наблюдаются полосы 3749 (свободные OH поверхности МС), 3670 (возмущенные OH адсорбированных молекул H_2O) и 3450 *см*$^{-1}$ (молекулы жидкой или капиллярно-конденсированной H_2O). В случае D_2O наблюдаются полосы 2761, 2725 (для адсорбированной HOD 2676 *см*$^{-1}$) и 2510 *см*$^{-1}$ соответственно. Трехкратным впусканием паров $D_2O(H_2O)$ в МС, покрытое группами OH(OD), с последующим прокаливанием можно полностью заменить их на группы OD(OH), причем обмен идет очень быстро. При адсорбции полосы 3749 и 2761 *см*$^{-1}$ сохраняются даже при избытке жидкой фазы, т. е. главная часть групп OH (OD) на поверхности МС остается невозмущенной. На этом основании авторы полагают, что адсорбция H_2O и D_2O происходит не на группах OH и OD, а на атомах O или Si поверхности МС, что противоречит прежним работам других авторов. З. В.

61210. **Термодинамика интракристаллитной сорбции. I. Модели сорбированного состояния. Гарден, Кингтон. II. Аргон в шабазите. Гарден, Кингтон, Лейнг** (The thermodynamics of intracrystalline sorption. I. Models of the sorbed state. Garden Linda A., Kington G. L. II. Argon in chabazite. Garden Linda A., Kington G. L., Laing W.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1196, 24—34, 35—45 (англ.)

I. Теоретически проанализированы три возможные модели состояния газа, сорбированного в интракристаллитном пространстве сорбента типа алюмосиликатов (АС): локализованной адсорбции (А), подвижной А с 1 и с 2 поступательными степенями свободы. Во всех случаях предполагается физ. А без набухания АС. Рассмотренные модели представляют собой однокомпонентную фазу адсорбата в поле адсорбента, не изменяющего своих свойств в присутствии адсорбата. Выведены изотермы А и выражения для зависимости молальной и дифференциальной энтропии от степени покрытия поверхности; указаны способы сравнения теоретич. ф-л с эксперим. результатами в каждом из 3 случаев.

II. Сравнением эксперим. изотерм и энтропий (РЖХим, 1955, 48621) интракристаллитной сорбции Ar на природной (I) и кальциевой (II) формах шабазита с теоретически вычисленными (см. часть I) показано, что в интервале степеней покрытия поверхности θ 0,1—0,7 наилучшее соответствие получается для подвижной адсорбции Ar с 1 поступательной и 2 колебательными степенями свободы с частотами ν $1{,}2\cdot10^{12}$—$1{,}5\cdot10^{12}$ сек$^{-1}$. В интервале θ 0,7—0,9 в результате усиленного взаимодействия адсорбированных частиц поступательные степени свободы превращаются в колебательные, а сорбированный Ar — в систему осцилляторов со средней $\nu = 2{,}6\cdot10^{12}$ сек$^{-1}$. В области $\theta < 0{,}05$ для I и $\theta < 0{,}17$ для II наблюдаются отклонения от модели подвижной адсорбции, вызванные повышенной теплотой сорбции при малых θ. З. В.

61211. **Адсорбция жирных спиртов и фенолов из водных растворов на сажах. Киселев А. В., Шикалова И. В.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 1, 94—108

С целью решения вопроса об ориентировке молекул адсорбата у поверхности углеродных адсорбентов сняты при 20° изотермы адсорбции (А) *н*-пропанола (I), *н*-бутанола (II), *н*-гексанола (III), фенола (IV), резорцина (V), гидрохинона (VI) и флороглюцина (VII) из водн. р-ров на канальной саже с уд. поверхностью 150 *м*^{2}/*г*. Абсол. изотермы, построенные по полученным и литературным данным, показывают, что А жирных спиртов и фенолов на сажах и графитах остается мономолекулярной вплоть до больших конц-ий. А I—III отвечает обратному ряду Траубе. На изотермах II и IV в средней области конц-ий обнаружен волнообразный изгиб, соответствующий, по-видимому, уплотнению монослоя с переходом от преимущественно плоской ориентации адсорбированных молекул к преимущественно наклонной. V—VII ориентируются плоско к поверхности вплоть до больших относительных конц-ий. Графитизация и очистка поверхности сажи увеличивает А спиртов и фенола и приводит к смещению максимума изотерм этанола и I—II в область меньших конц-ий; такое же смещение при прочих равных условиях наблюдается при переходе от этанола к I и II. Эти факты согласуются с выводами молекулярной теории А В. К. Семенченко. З. В.

61212. **Адсорбция индола и скатола на целлюлозе. Боде, Шёльцель** (Über die Adsorption von Indol und Skatol an Zellulose. Bode F., Schölzel K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 83—84 (нем.)

При 20° измерена адсорбция индола (I) и скатола (II) из водн. р-ров (10^{-2}—10^{-4} *г/л*) на целлюлозе (Ц). Адсорбция обоих в-в на Ц описывается ур-нием Фрейндлиха. На гомогенизированной Ц из моркови, а также на отрубях и муке I и II адсорбируются еще лучше. Высказано предположение, что ядовитые для человека I и II выводятся из организма в адсорбированном на непереваренной Ц состоянии. З. В.

61213. **Адсорбция этилксантата на пирите. Годен, Де-Брёйн, Мельгрен** (Adsorption of ethyl xanthate on pyrite. Gaudin A. M., de Bruyn P. L., Mellgren Olav), Mining Engng, 1956, 8, № 1, sec. 1, 65—70 (англ.)

Исследовано влияние кислорода и депрессоров: ионов OH^-, HS^-, S^{2-} и CN^- на адсорбцию (А) этилксантогената калия (I) на пирите (II). А I определялась с помощью радиоизотопа S^{35}. Для предохранения II от окисления порошки II после дробления промывали бескислородной водой, затем фильтровали, сушили и хранили в атмосфере азота. Показано, что изотерма А практически линейна почти до насыщения. Если во время взаимодействия с водн. р-ром I, II предохранен от окисления, то минерал поглощает I в кол-ве, нужном для образования монослоя. В присутствии же кислорода II поглощает значительно бóльшее кол-во I. Показано, что с повышением pH от ∼8 до 13 плотность А I понижается. При постоянной конц-ии I в р-ре — 10-кратное увеличение конц-ии иона OH вызывает 10-кратное повышение конц-ии собирателя. Депрессирующее действие OH^-, HS^-, S^{2-} и CN^--ионов сходно между собой, причем CN^- является наиболее, а HS^- — наименее эффективным депрессором. Показано, что зависимость А I от отношения конц-ии I к конц-ии OH^- имеет место только при низких значениях этого отношения, т. е. что только в этом случае имеет место конкуренция между ионами I и OH^-. М. Л.

61214. **Исследование мицеллярной структуры некоторых силикагелей и ее изменения при термической обработке методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Бастик, Февр** (Étude par diffusion des rayons X aux petits angles de la structure micellaire de quelques gels de silice et de son évolution par pyrolyse. Bastick Jack, Faiv-

r e R e n é), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1166—1168 (франц.)

Методами рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и адсорбции N_2 изучена пористая структура четырех силикагелей (С): двух стекловидных С с кажущимися плотностями δ 0,72 и 0,68, меловидного С с δ=0,46 и порошкообразного С с δ=0,10 *г/см³* при их термич. дегидратации в интервале 400—1000°. По мере увеличения т-ры прокаливания размеры мицелл С увеличиваются, размеры пор уменьшаются, уд. поверхность убывает. Оба метода дают сравнимые результаты. Сделан вывод, что рассеяние рентгеновских лучей вызывается мицеллами, а не порами С. З. В.

61215. Адсорбционные свойства и структура поверхности кварцевых порошков. Ш т ё б е р (Adsorptionseigenschaften und Oberflächenstruktur von Quarzpulvern. S t ö b e r W.) Kolloid-Z., 1956, **145**, № 1, 17—46 (нем.)

Исходя из представлений о решающем влиянии поверхностных гидроксильных групп кварца на его адсорбционные свойства, авторы подробно изучили структуру поверхности компактных модификаций SiO_2 — кристаллического кварца из горного хрусталя (**I**) и кварцевого песка (**II**), кварцевого стекла (**III**) и искусств. препарата «аэросиль» (**IV**). Наличие ОН на поверхности **I—IV** экспериментально доказано с помощью адсорбции родамина, флуоресцирующего в УФ-свете. Изучена термич дегидратация **I—IV**; спекание наблюдается выше 800°. Предложена схема механизма термич. дегидратации, согласно которой конц-ия ОН на поверхности **I—IV** равна ~0,006 *м моль/м²*, что удовлетворительно согласуется с кристаллографич. данными. На исходных и прокаленных образцах **I** объемным способом измерены изотермы сорбции H_2O, CH_3OH, SO_2, CO_2, H_2S, а на **I—IV** изотермы сорбции NH_3 при 25 и 50°, а также (для определения уд. поверхностей) N_2 и Ar при т-ре жидкого воздуха. При необратимой адсорбции H_2O и CH_3OH (поверхностная этерификация) наблюдается возрождение ОН на прокаленных поверхностях. NH_3 сорбируется лучше других газов, причем как обратимо, так и необратимо. SO_2 адсорбируется меньше. H_2S сорбируется только неспецифически и еще меньше из-за меньшего дипольного момента и меньшей склонности к образованию Н-связей. CO_2, не имеющий дипольного момента, сорбируется с помощью неспецифич. ван-дер-ваальсовых сил хуже всех других исследованных в-в. Высказано предположение, что сорбционные свойства всех чистых компактных модификаций SiO_2 одинаковы. На **I** изучено каталитич. разложение *i*-C_3H_7OH и показано, что дегидратация в данном случае, в согласии с взглядами Эйкена, почти полностью подавляет дегидрирование. З. В.

61216. Полная и внешняя поверхность природных и активированных кислотной обработкой монтмориллонитов. К а н о - Р у и с, Л о п е с - Г о н с а л е с (Superficie total y externa en montmorillonitas originales y activadas mediante tratamiento acido. C a n o - R u i z J., L o p e z G o n z a l e z J u a n d e D.), An. edafol. y fisiol. veget., 1955, **14**, № 3, 125—135 (исп.; рез. англ.)

Полная («набухающая») уд. поверхность S_n трех образцов монтмориллонита определена этиленгликолевым методом Дайала и Гендрикса (Dyal R. S., Hendricks S. B., Soil Sci., 1950, 69, 421), внешняя («ненабухающая») уд. поверхность образцов S_b — тем же методом после прогревания при 600° в течение 6 час. или по адсорбции бутана при 0°. Полученные данные сопоставлены с результатами измерений S_n по адсорбции N_2 при —195° (López González J. de D., Deitz V. R., J. Res. Nat. Bur Standards, 1952, 48, 325). Показано, что кислотная активация снижает S_n и увеличивает S_b. В процессах, проводимых в неполярных средах (крекирование, адсорбция из р-ров бензоле и т. д.), имеет значение, по мнению авторов, лишь S_b. Н. А.

61217. Динамика адсорбции при высоких концентрациях и тепловыделениях. Т о д е с О. М., Л е з и н Ю. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 307—310

Теоретически решается задача об одновременном распространении вдоль слоя сорбента изотермич. сорбционной (со скоростью *v*) и тепловой (со скоростью *w*) волны, вызванной наличием заметного теплового эффекта при адсорбции достаточно высоких конц-ий паров из газового потока. Задаются дифференциальные ур-ния материального и теплового баланса, и выводятся ур-ния для *v* и соотношения между *v*, *w* и т-рой шихты *T*. Если $w>v$, все выделяющееся тепло сдувается проходящим потоком газа и адсорбция протекает на холодном сорбенте (режим I). Если $v>w$, адсорбция происходит на нагретом сорбенте и величина его статич. активности снижается. В этом случае вдоль шихты распространяются две сорбционные волны с разными скоростями v_1 и v_2 (режим II). Существует соотношение $v_1>v>w>v_2$. На таких сорбентах, как уголь и силикагель, для большинства хорошо сорбирующихся в-в осуществляется I режим. II режим может реализоваться лишь при очень высоких конц-иях паров. Параллельность переноса фронта сохраняется только при режиме I и нарушается при режиме II. Эти выводы экспериментально подтверждены исследованиями динамики адсорбции паров этилового спирта и бензола на активированном угле — осуществлены оба предсказанные режима. В. А.

61218. О возможных силах и процессах при хроматографической адсорбции. Л ю д д е (Eine Betrachtung über die bei der chromatographischen Adsorption möglichen Kräfte und Vorgänge. L ü d d e K. H.), Arch. Pharmazie, 1956, **289**/**61**, № 2, 111—120 (нем.)

Популярная статья о природе адсорбционных сил и о применении хроматографии в фармацевтич. практике. В. А.

61219. Определение строения по значениям R_f. Ш а у э р, Б у л и р ш (Konstitutionsaufklärung aus R_f-werten. S c h a u e r H. K., B u l i r s c h R.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 2, 34 (нем.)

В дополнение к предыдущей работе (РЖХим, 1956, 42865) предлагается способ определения элементов строения (числа атомов, характера и расположения функциональных групп и т. д.) по измеренному значению R_f неизвестного в-ва, основываясь на ф-ле матрицы, построенной из соответствующих величин для ряда эталонных в-в. В. А.

61220. Соотношение между значениями R_f и диэлектрической проницаемостью при хроматографии на бумаге. К е р т е с (Relationship between R_f values and dielectric constant in paper chromatography. K e r t e s S.), Research, 1956, **9**, № 2, S5 — S7 (англ.)

Констатируется линейная зависимость между значениями R_f ряда солей (хлориды, бромиды и цитраты щел., щел.-зем. металлов, Pb и Cu), органич. к-т, фенолов и красителей и диэлектрич проницаемостью смешанных водно-органич. р-рителей (этанол, метанол, ацетон, *н*-пропанол насыщ водн. аммиаком) при условии строгой изотермичности в ходе опыта (25°). В. А.

61221. Влияние температуры при распределительной хроматографии сахаров на бумаге. О л к о к, К а н н е л л (Temperature effects in the paper partition chromatography of sugars. A l c o c k M a r g a r e t, C a n n e l l J. S.), Nature, 1956, **177**, № 4503, 327—328 (англ.)

На ранее описанном аппарате (РЖХим, 1955, 28640) изучена зависимость значений R_f ряда моно-и дисаха-

ридов от т-ры в пределах 0—50° при проявлении хроматограмм различными водно-органическими р-рителями (*н*- и *изо*-бутиловый, *н*-амиловый спирты, фенол, S-коллидин). R_f возрастают с т-рой. Подтверждена линейная зависимость lg ($1/R_f$—1) от lg$N$, где N—молярная доля воды в р-рителе (Isherwood F.A., Jermyn M. A., Biochem. J., 1951, 48, 515). В. А.

61222. Применение гелия в качестве подвижной фазы в газовой хроматографии. Уайзман (The use of helium as the mobile phase in gas chromatography. Wiseman W. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 7, 127—129 (англ.)

Описываются опыты применения и обосновываются преимущества He (несмотря на высокую стоимость) в качестве инертного газа при хроматографич. разделении смесей газов и паров (спирты и сложные эфиры) с регистрацией выходящих фракций по изменению теплопроводности или плотности. Благодаря высокой теплопроводности He обеспечивает бо́льшую чувствительность регистрации, чем при применении N_2, однако ширина зон в первом случае несколько больше, чем во втором. В. А.

61223. Электрохроматографическое разделение катионных поверхностноактивных веществ. Фумазони, Мариани, Торрака (Electrochromatographic separation of cationic surface agents. Fumasoni S., Mariani E., Torraca G.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 69—70 (англ.)

Технические катионные детергенты представляют смесь 12—16 индивидуальных соединений. Для их аналитич. разделения с успехом применена электрохроматография на бумаге в фосфатном (pH 6) или в боратном буферном р-ре (pH 9). Окраска зон производилась или 1%-ным р-ром супранола красного с 1% NH_3, или экспозицией бумажной хроматограммы в парах J_2. Формулируются условия, обеспечивающие возможность колич. определения компонентов по оптич. плотности их окрашенных пятен, с точностью в пределах до 10%, при содержании в-ва в пятне 100—300 γ. В. А.

61224. Профили концентраций в плотном слое ионита. Берн, Лапидус (Concentration profiles in packed-bed ion-exchange systems. Byrne E. B., Lapidus L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6506 (англ.)

В продольно разнимающейся стальной колонке с анионитом IRA-400 исследовано распределение конц-ий на границе между OH^--зоной и зонами уксусной или серной к-т при помощи окраски фенолфталеином. В случае фильтрования к-ты через OH^--форму анионита фронт оказывается плоским, сохраняющим свою форму при продвижении по слою. Если фильтруется р-р щелочи через кислотную форму смолы, фронт имеет вид обращенного параболоида и захватывает до 10 *см* длины слоя. Первый случай характеризуется набуханием смолы при фильтровании к-ты, во втором — происходит ее сжатие; указанные особенности конфигурации фронтов приписываются изменениям сопротивления при изменяющейся степени набухания сорбента. В. А.

61225. Лабораторные применения ионообменных смол. Моррис, Стакки (Laboratory applications of ion exchange resins. Morries P., Stuckey R. E.), Lab. Practice, 1956, 5, № 3, 92—97 (англ.)

Популярная статья об основных свойствах смолионитов и методах их применения для разделения неорганич. ионов и аминокислот. В. А.

61226. Исследование обменной адсорбции катионов из смешанных сред на волконскоите. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 350—355

Исследована зависимость поглощения Na^+ и K^+ Ba-формами волконскоита из спиртоводн. и диоксанводн. р-ров их хлоридов. Найдено, что обменная емкость сорбента остается неизменной при всех составах р-рителя. Константа равновесия, рассчитанная по ур-нию Е. Н. Гапона или Б. П. Никольского, возрастает с увеличением диэлектрич. проницаемости среды. В. А.

61227. Адсорбция хлоридов меди, свинца и цинка на анионитах. Функ, Лукс (Adsorption von Kupfer-, Blei- und Zinkchlorid an Anionenaustauschern. Funk Herbert, Lux Georg), Chem. Technik, 1956, 8, № 4, 210—212 (нем.)

Малые кол-ва Cu (2+), Pb (2+) и Zn (2+) в конц. р-рах NaCl или $CaCl_2$ находятся в форме комплексных анионов и легко поглощаются анионитами. Приведены кривые зависимости сорбционной емкости анионитов L-150 и MD, относительно указанных ионов, от конц-ии хлоридов и показано, что сорбируемость Cu и Pb различна на обоих сорбентах. Значительная часть сорбированных металлов отмывается водой, причем получаются р-ры $CuCl_2$ и $ZnCl_2$, сравнительно высокой конц-ии (в среднем для $CuCl_2$ 7,2 *мг/мл*). Pb отмывается труднее. Остаточные кол-ва сорбированных элементов отмываются HCl; добавка к HCl ацетона способствует десорбции. В. А.

61228 К. Электрофорез на бумаге. Методы и результаты. Пер. с нем. Вундерли (La electroforesis en papel. Métodos y resultados. Wunderly Ch. Trad. del alem. Barcelona, Ed. Cient. med., 1956, VIII, 140 p., il., 8.65 Sfr.) (исп.)

61229 Д. Связывание катионов тяжелых металлов некоторыми глинистыми минералами. Хауэр (The fixation of heavy metal cations by some clay minerals. Hower John, Jr. Doct. diss.. Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1597 (англ.)

См. также: Адсорбция 61162, 62018, 62010. Поверхн. натяжение 61161. Исслед. поверхностей 61179, 61180, 62025, 62026. Хроматография 61796—61802, 61804, 61860, 61865, 61894, 61897, 61906, 62020, 62021. Ионный обмен 60654, 61267, 61270, 61318, 61839. Тонкие пленки 61700.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

61230. Одиннадцать дополнительных функций светорассеяния для сферических частиц с показателем преломления 2. Керкер, Кокс (Eleven additional light scattering functions for spherical particles of refractive index of 2. Kerker Milton, Cox A. Lucile), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 12, 1080 (англ.)

Рассчитаны комплексные коэфф. рассеяния теории Ми A_n и P_n при 11 значениях $\alpha = 2\pi r/\lambda$ (r — радиус частицы, λ — длина волны) от 3,3 до 12,5 для сферич. частиц с относительным показателем преломления $m=2$. Рассчитаны также интенсивности двух поляризованных компонент рассеянного света для угла наблюдения $\gamma = 130°$ при 23 значениях α от 1,3 до 12,5. Результаты представлены двумя таблицами. С. Ф.

61231. Влияние плотности упаковки на рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами полидисперсной коллоидной системой. Кранич (The influence of packing density on the small-angle X-ray scattering of a polydisperse colloid system. Kranjc Katarina), J. Colloid Sci., 1955, 10, № 6, 540—550 (англ.)

Исследованы спрессованные под различными давлениями образцы волокнистого гидрата окиси алюминия (байерита) (I), полученного окислением Al в присутствии $HgCl_2$, со средней толщиной волокон ~77A

и с плотностью упаковки p 0,026—0,89 (p определялась как отношение средней плотности образца к истинной плотности I). В согласии с теорией, от образца к образцу форма кривых рассеяния не меняется заметным образом. Интенсивность рассеяния существенно ослабляется межчастичной интерференцией, которая может быть приближенно описана как добавочное поглощение, т. е. коэфф. объемного поглощения в обычной экспоненциальной ф-ле должен быть увеличен на постоянную величину, зависящую от p. В двух наименее плотных образцах эта интерференция не наблюдалась. Средние размеры рассеивающих структурных элементов I, полученные из кривых рассеяния методами Хоземанна и Порода (РЖХим, 1955, 28665), растут с p, что связано, повидимому, с ассоциацией частиц в процессе прессования образцов. Эти средние размеры хорошо согласуются с электронографич. данными. С. Ф.

61232. Влияние размеров мицелл на физико-химические свойства поверхностноактивных веществ. Манкович (Effect of micellar size on physico-chemical properties of surfactants. Mankowich A. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2175—2181 (англ.)

В развитие предыдущей работы автора (Industr. and Engng Chem., 1952, 44, 1151) исследованы солюбилизация красителей, стабилизирующая способность, коэфф. растекания и поверхностное натяжение р-ров разных конц-ий додецилбензолсульфоната Na (I) и *i*-октилфенилнонаэтиленгликолевого эфира (II) в зависимости от величины их мицелл (М), изменявшейся путем добавок в р-ры активаторов — электролитов (триполифосфат Na, сульфат и хлорид Na, KCl и др.). Размер М, как и ранее, определялся с помощью измерений мутности р-ров. Показано, что активаторы до C= 0,13 н. увеличивают размер М I очень слабо и неспецифично, выше этой конц-ии их влияние резко усиливается и проявляется различным образом в зависимости от природы электролита. Добавки активаторов к р-рам II сначала в определенной области конц-ий уменьшают размер М, далее он несколько возрастает. Установлено, что по мере повышения размера М их солюбилизирующая способность по отношению к красителю «оранж-ОТ» возрастает, а по отношению к суспензиям сажи снижается. Дана молекулярная интерпретация полученным результатам. А. Т.

61233. Исследование стойкости коагелей, образованных взаимным осаждением золей. Попов И. В., Кудрявцева М. М., Тр. лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1955, **12**, 168—179

Изучена устойчивость коагелей (КГ), полученных при взаимодействии золей кремнезема и гидроокиси железа, при различных pH и молярных отношениях n=SiO_2 : Fe_2O_3 в р-ре. Подготовленные (высушенные в различных условиях или выдержанные в р-ре в течение 4—5 месяцев) КГ обрабатывали р-рами оксалата Na с различными pH (добавки NH_3 или $(COOH)_2$). Через 2 суток в фильтрате определяли кол-во вынесенных Fe_2O_3 и SiO_2. Показано, что Fe_2O_3 извлекается в кол-ве ⩾10 раз меньшем, чем SiO_2. Из КГ с частицами глауконита при всех значениях n, Fe_2O_3 извлекается в большем кол-ве, чем из КГ других составов. Наиболее устойчивы КГ при pH 7. Старение КГ в р-ре проявляется различно на КГ разного состава. В присутствии минер. частиц более устойчивы КГ с большим содержанием полуторных окислов и с малыми значениями отношений m= =SiO_2:Fe_2O_3 в осадке. Осаждающая способность минералов зависит от их дисперсности и от n. Отмечается, что сравнивать действие р-ров с различными pH на различные системы можно только при одинаковом характере минер. частиц в составе КГ и одинаковых значениях m. М. М.

61234. Влияние типа диафрагмы на электроосмос при переменном токе. VII. Ласло (Die Wirkung der Diaphragmabeschaffenheit auf die Wechselstromelektroosmose. VII. László Z.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 3, 151—154 (нем.)

В отличие от предыдущих работ этой серии (часть VI, РЖХим, 1956, 22091) установлено, что в случае, если одна жидкость (ацетон; спирты: метиловый, этиловый, *н*-пропиловый, *н*-бутиловый, изобутиловый и *н*-амиловый) разделена в U-образной трубке диафрагмой с «коническими порами» (изготовленной путем сложения двух стеклянных фильтров различной пористости или спекания стеклянных порошков различной дисперсности) или единичным капиллярным конич. отверстием в стеклянной пластинке, то под влиянием переменного поля возникает заметное электроосмотич. смещение уровней жидкости в коленах трубки, зависящее по величине от диаметра пор. При относительно крупных капиллярах смещение направлено в сторону наибольшего сечения, но в присутствии электролита (0,005 вес.% KJ) направление смещения меняется на обратное. В более узких капиллярах направление смещения зависит от природы жидкости. Предполагается, что причиной явления оказываются пондеромоторные силы, возникающие вследствие наличия градиента диэлектрич. проницаемости вблизи стенок капилляров. В. А.

61235. Рассеяние частиц пыли от источника, расположенного выше уровня земли. Чанади (Dispersal of dust particles from elevated sources. Csanady G. T.), Austral. J. Phys., 1955, **8**, № 4, 545—550 (англ.)

За основу принято ур-ние Сеттона для распространения в атмосфере газа, испускаемого точечным источником, расположенного на высоте h в приземном слое атмосферы. Принято, что ось пылевого факела наклонена к горизонтали под углом arctg f/u, где f — скорость падения частиц, u — скорость ветра, и что скорость осаждения частиц на поверхности земли равна c_0f, где c_0 — конц-ия частиц у поверхности. Получено следующие выражение для скорости осаждения $c_0f = Wf(\pi C_y C_z u x^{2-n})^{-1} \exp \times$ $\times [-y^2 (C_y^2 x^{2-n})^{-1} - \{(f/u)x - h\}^2 (C_z^2 x^{2-n})^{-1}]]2-2 \{(1-$ $-n/2)(uh/xf - 1) + 2\}^{-1}]$, где W — производительность источника, x — расстояние от источника в направлении ветра, y — горизонтальное расстояние от оси факела. C_y, C_z — сеттоновские коэфф. турбулентной диффузии; n — параметр, учитывающий степень устойчивости приземного слоя воздуха (0,25 для изотермии, 0—0,25 для неустойчивости и 0,25—1,0 для инверсии). В. Д.

61236. Фильтрация аэрозолей волокнистыми материалами. Чен [Чжень]. Успехи химии, 1956, **25**, № 3, 368—392

См. РЖХим, 1956, 9552.

61237. Образование капелек из пузырьков газа или пара. Яницкий (Über die Entstehung von Tropfen aus Gas- oder Dampfblasen. Janitzki W.), Schweiz. techn. Z., 1956, **53**, № 8—9, 167—169 (нем.); Chem. Proc. Engng, 1955, **36**, № 3, 85—86 (англ.)

Изложение докладов, сделанных Ньюиттом Домбровским и Кнельманом (Knelman F.) на собрании Института химических инженеров в Лондоне. См. также РЖХим, 1954, 49260; 1956, 18977. В. Д.

61238 Д. Некоторые коллоидно-химические свойства бактериального аэрозоля. Влодавец В. В. Автореф. дисс. канд. мед. н., Воен. фак. при Центр. ин-те усовершен. врачей, М., 1956

61239 Д. Коллоидно-химическое обоснование методов приготовления алюминиевых мыл нафтеновых кислот и устойчивости их олеогелей. Белугина

Г. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1956

61240 Д. Седиментационные и диффузионные исследования декстрана. Шолц (Sedimentation and diffusion studies on dextran. Scholz John Joseph, Jr. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 724 (англ.)

61241 П. Способ получения коллоидных растворов радиоактивных металлов, например радиоактивного изотопа золота. Каниц, Кох (Verfahren zur Herstellung kolloidaler Lösungen radioaktiver Metalle wie radioaktiver Goldisotope. Kanitz Helmit Richard, Koch Albert). Пат. ФРГ 933885, 6.10.55

Способ заключается в том, что в качестве защитного коллоида применяют поливинилпирролидон, а в качестве восстановителя металла — аскорбиновую к-ту. М. Ф.

См. также: Лиофильные коллоиды и макромолекула 61696—61699, 61702, 61706—61711, 61727, 61764. Полиэлектролиты 61712. Аэрозоли 62024. Эмульсии 61708. Седиментация 62022. Оптич. св-ва 61704, 61705. Строение частиц 61713

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

61242. Скандий. Шрейтер (Skandium. Schreiter W.), Neue Hütte, 1956, **1**, № 3, 184—186 (нем.)

Популярный обзор. Библ. 24 назв.. А. Н.

61243. Приготовление чистых элементов цериевой группы методом ионного обмена. Применение этилендиаминтетрауксусной кислоты. Ашар (Préparation des terres cériques pures par échange d'ions. Utilisation de l'acide éthylènediamino-tétracétique. Achard Jean Claude), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 13, 800—802 (франц.)

Очистка Nd, Pr и La осуществлялась при помощи катионообменивающей сульфосмолы, которой заполнялась колонка высотой 1,50 *м* и диам. 0,11 *м*. Для очистки Nd от значительных примесей Pr (11%) и Sm (3%) применялось 5 последовательно соединенных колонок (РЖХим, 1954, 19714). В качестве элюента использовали 1%-ный р-р этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), pH которого добавлением NH_4OH доведен до 4. После пропускания 600 *л* **I**, первая колонка уже не содержала редкоземельных элементов, во 2-й находился Pr, в 3-й и 4-й — Nd, а в головной части 5-й содержалось небольшое кол-во элементов иттриевой группы и Sm. В течение нескольких дней из 600 *г* загрязненной окиси Nd, получено более 200 *г* Nd_2O_3 с чистотой $> 99{,}8\%$, 125 *г* с чистотой $> 99\%$ и 100 *г* с чистотой $> 98\%$. Для очистки окиси Pr от примесей Nd_2O_3 (7,2%) и La_2O_3 (16,6%) использовали одну колонку высотой 1,5 *м* и соединенную с ней маленькую колонку. Элюирование производили **I**. Из 60 *г* окиси Pr получено 30 *г* 99,8%-ного препарата и очень чистая лантановая фракция. Для очистки поглощенных двумя колонками препаратов La от примесей Pr (14%) и Nd (26%), последние практически нацело элюируются пропусканием 585 *л* 0,5%-ного р-ра **I** с pH 3 и затем извлекают La из 1-й колонки более конц. р-ром **I**. Фракции La, Pr и Nd имеют более чем 99,6%-ную чистоту. Описанный метод значительно превосходит по быстроте элюирование р-рами цитрата аммония. Н. П.

61244. Разделение редких земель ионообменным методом. VIII. Количественная теория механизма элюирования разбавленными цитратными растворами. Спеддинг, Пауэлл (The separation of rare earths by ion exchange. VIII. Quantitative theory of the mechanism involved in elution by dilute citrate solutions. Spedding F. H., Powell J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2550—2557 (англ.)

Процесс элюирования редкоземельных элементов из колонны с катионитом р-рами цитратов может быть описан с помощью классич. термодинамич соотношений. В условиях, указанных ранее (сообщение VII, РЖХим, 1956, 57760), в элюате содержатся ионы NH_4^+, H^+, H_2Cit^-, $HCit^{2-}$, Cit^{3-}, $RCit_2^{3-}$, $HRCit_2^{2-}$ и при больших pH — ионы RCitOH. Конц-ии R^{3+}, H_3Cit, RCit и $H_2RCit_2^-$ малы и ими можно пренебречь. Для 8 неизвестных конц-ий. ионов могут быть составлены 7 независимых ур-ний, основанных на материальном балансе, электронейтральности р-ра и выражениях для констант диссоциации лимонной к-ты и комплексов. Эти ур-ния позволяют рассчитать все конц-ии, если экспериментально определена одна из них и известны значения констант. Показано, что в р-ре преобладает $RCit_2^{3-}$ — комплексное соединение, в котором R^{3+} связан с двумя ионами Cit^{3-}. Это соединение является слабой к-той; для р-ции $HRCit^{2-} \rightleftarrows H^+ + RCit_2^{3-}$ кажущаяся константа равновесия $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. При больших pH $RCit_2^{3-}$ гидролизуется по ур-нию $RCit_2^{3-} + H_2O \rightleftarrows RCitOH^- + H^+ + Cit^{3-}$; кажущееся значение $K = 2 \cdot 10^{-11}$. Теоретически рассчитанные кривые зависимости конц-ии NH_4^+ и неодима в элюате от конц-ии NH_4^+ и pH элюента хорошо совпадают с полученными экспериментально. Вследствие разницы констант равновесия каждый редкоземельный элемент образует в колонке отдельную полосу. При элюировании полосы резко отграничиваются друг от друга, что позволяет успешно производить разделение, если только длина полосы достаточно велика сравнительно с диам. колонны. И. С.

61245. Полимеризация серы. Фэрбразер, Джи, Мерралл (The polymerization of sulfur. Fairbrother Fred, Gee Geoffrey, Merrall G. T.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 459—469 (англ.; рез. франц., нем.)

В результате пересмотра проведенного ранее теоретич. анализа (Gee, Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 515) на базе новых данных по теплоемкости жидкой серы (РЖХим, 1955, 1802) подтверждено, что жидкая сера является равновесной смесью колец S_8 и полимерных цепей S_x из свободных радикалов, доля которых ниже крит. т-ры полимеризации ($T_п = 432$ °K) незначительна. При допущении аддитивности теплоемкостей колец и цепей показано, что кривая теплоемкости должна характеризоваться резким скачком при $T_п$, пропорциональным $(\Delta H_п/T_п)^2$, где $\Delta H_п$ — теплота полимеризации. Величина этого скачка позволяет оценить $\Delta H_п$ в 3180 *кал* на 1 *моль* S_8, откуда энтропия полимеризации при $T_п$ равна 7,4 энтр. ед. Исходя из имеющихся данных, авторы высказывают предположение о существовании колец, содержащих > 8 атомов S; максим. конц-ия таких колец $\sim 1\%$ вблизи T . Результаты измерений магнитной восприимчивости показывают, что конц-ия

свободных радикалов при 700°K не превышает 0,012 *моль/л*. На основании данных по теплоемкости и магнитной восприимчивости авторы оценивают теплоту разрыва цепи S_x в 35 *ккал/моль*. Эта величина, по мнению авторов, должна считаться верхним пределом, тогда как нижний предел, равный 24 *ккал/моль*, получается из термохим. данных и существующих представлений о характере связей. В. И.

61246. Редкие металлы. Савицкий Е. М., Природа, 1956, № 4, 24—30

61247. Новый гидрат пербората натрия. Гелдер (A new hydrate of sodium perborate. Gelder D. W. van), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 2, 117—126 (англ.)

Очень чистый $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ (**I**) в контакте с водой в закрытом сосуде превращается в $NaBO_3 \cdot 3H_2O$ (**II**) в течение нескольких месяцев при 25°, нескольких недель при 40° или нескольких дней при 50°; высушиванием на воздухе получается сравнительно чистый **II**. Превращение **I** в **II** может быть ускорено перемешиванием и внесением затравки **II**: смесь равных кол-в **I** и H_2O перемешивается 4 часа при 50° и отфильтрованный осадок сушится в вакууме при 40°. Приведены данные по растворимости **I** и **II** при 18—70°. **I** и **II** кристаллизуются в триклинной сингонии. Параметры решеток: **I** *a* 7,28, *b* 7,37, *c* 6,83 A, α 120,32, β 99,72, γ 101,89°, $n = 2$; ρ (рент.) 1,725, ρ 1,731, **II** *a* 7,36, *b* 6,27, *c* 5,94 A, α 110,12, β 97,63, γ 104,45°, $n = 2$ ρ (рент.) 1,862, ρ 1,860. Т-ры плавления **I** и **II** равны $65{,}5 \pm 0{,}5$ и $81{,}7 \pm 0{,}2$°; оба соединения метастабильны по отношению к $NaBO_3 \cdot H_2O$. И. Р.

61248. Синтез титаната бария в водной среде. Флашен (An aqueous synthesis of barium titanate. Flaschen Steward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6194 (англ.)

Для получения $BaTiO_3$ (**I**) р-р тетрапропилтитаната (или эфира высшего спирта) в пропиловом спирте вводится по каплям при энергичном перемешивании в дегазированный водн. р-р $Ba(OH)_2$ при pH 11—14. Присутствие KOH или изменение pH в этих пределах не меняет физ. и хим. свойств осадка. Гомог. фаза **I** с частицами размером 1—5 μ осаждается при смешении реагентов при 20—100°; выше 80° непосредственно осаждается кристаллический **I**; полученные при более низкой т-ре осадки могут быть состарены нагреванием до т-ры кипения в течение 1—2 час.; отфильтрованный осадок промывается горячей дегазированной водой для удаления избытка соли Ba. Дебаеграммы продукта соответствуют тетрагональной форме **I** и идентичны полученным для продукта синтеза высокотемпературным спеканием. Метод позволяет вводить следы примесей и получать гомог. твердые р-ры, в которых ионы Ba^{2+} частично замещены. И. Р.

61249. Гексаборат никеля. Кешан А. Д., Крымова Л. П., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 1, 131—138 (рез. латыш.)

При р-ции между р-рами буры и соли Ni выпадает светлозеленый осадок приблизительного состава $Ni_2 \cdot B_6O_{11} \cdot aq$ (**I**). Растворением **I** в разб. H_3BO_3 с последующей кристаллизацией получен $NiB_6O_{10} \cdot 8H_2O$ (**II**). Рассматривая **I** как основную Ni-соль гексаборной к-ты, авторы передают ее переход в **II** схемой: $NiB_6O_{10} \cdot NiO \cdot aq + 6H_3BO_3 \rightarrow 2NiB_6O_{10} \cdot aq \rightarrow 2NiB_6O_{10} \cdot 8HO$. В отличие от аналогичных гексаборатов Mn и Co (РЖХим, 1954, 17924) прочность связи всех 8 молекул воды в **II** почти одинакова, и они одновременно выделяются в интервале 100—160°. На термограмме обнаруживается только 1 эндотермич. эффект в интервале 160—250°. При полном обезвоживании цвет **II** переходит из сине-зеленого в светлозеленый, а уд. вес повышается от 1,70 до 1,97. При дальнейшем нагревании между 675 и 698° наблюдается боратовая перегруппировка, сопровождающаяся переходом в-ва в кристаллич. состояние без изменения уд. веса, но с резким возрастанием твердости и переходом окраски в коричневую. Дальнейшее нагревание в интервале 745—810° приводит к эндотермич. переходу в другую полиморфную форму с повышением уд. веса до 2,07 и изменением окраски в яркозеленую. В воде **II** гидролизуется до низших боратов Ni, а затем до $Ni(OH)_2$; в спирте и ацетоне он нерастворим. Н. П.

61250. Новое в области конденсированных фосфатов щелочных металлов. Пфренгле (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der kondensierten Alkaliphosphate. Pfrengle O.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 2, 81—87 (нем.; рез. англ., франц., исп.) Обзорный доклад. Библ. 19 назв. А. Н.

61251. Гидроксофтороберилляты. Часть III. Гидроксофтороберилляты меди, цинка, кадмия, никеля, марганца, магния, кобальта и железа. Митра (Hydroxyfluoberyllates. Part III. Hydroxyfluoberyllates of copper, zinc, cadmium, nickel, manganese, magnesium, cobalt and iron. Mitra Grihapati), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 45—48 (англ.)

Соединения $MBeF_3OH \cdot nH_2O$, где M=Cu, $n = 5$; Zn, $n = 7$; Cd, $n = 8/3$; Ni, $n = 7$; Mn, $n = 4$; Mg, $n = 1$; Co, $n = 7$ и Fe, $n = 7$, получены одним из следующих методов: 1) нагреванием на водяной бане MCO_3 или $M(OH)_2$, растворенных в 15%-ной HF, со свежеосажденным $Be(OH)_2$; 2) взаимодействием р-ра $M(NO_3)_2$ с насыщ. р-ром $(NH_4)_2BeF_3OH$; 3) взаимодействием конц. р-ра Ag_2BeF_3OH с р-ром MCl_2. Перечисленные соединения растворимы в воде и расплываются на воздухе. Установлен изоморфизм $NiBeF_3OH \cdot 7H_2O$ с $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Часть II, РЖХим, 1956, 25379. В. Ш.

61252. О хлорофосфатах кальция. Вальтер-Леви, Мартен-де-Волф, Венсан (Sur les chlorophosphates de calcium. Waltér-Levy Léone, m-me, Maarten de Wolff Peter, Vincent Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 3, 308—310 (франц.)

$CaCl_2$ (**I**) и H_3PO_4 или ее Ca-соли взаимодействуют в р-рах, образуя хлорофосфаты. $CaCl_2 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**II**) образуется из H_3PO_4 и **I** в интервале 0° — 125° при конц-иях **I** > 23% при 0° и > 47% при 125°. Из $Ca(H_2PO_4)_2$ и конц. р-ров **I** при т-ре < 175° выпадает **II**. При 175° и конц-ии **I** > 54% образуется $CaCl_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$ (**III**). Из $CaHPO_4$ и из $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ при конц-иях **I** > 50% при 75° и > 44% при 175° образуется также **III**, а при конц-иях **I** 37—41% при 125° и 16—44% при 175° — $CaCl_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ (**IV**). С **I** при 175° Ca_3PO_4 дает хлоргидроксилапатит (**V**), а с водой — гидроксилапатит (**VI**). **II** имеет моноклинную решетку, *a* 6,41, *b* 17,14, *c* 5,76 A, β 119°, $n = 2$, ф. гр. *Cc* или *C 2/c*. ρ 2,286, $\rho_{рент}$ 2,28. Решетка **III** ромбическая, *a* 6,20, *b* 6,99, *c* 10,82 A. Отношения *a* : *c* гексагональных **IV—VI** совпадают с литературными данными. В. И.

61253. Об оксисульфидах церия и иттрия. Флао, Гиттар (Sur les oxysulfures de cérium et d'yttrium. Flahaut Jean, Guittar Micheline), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1775—1778 (франц.)

Смесь оксалата с 20%-ным избытком сульфида Ce, спрессованную при 150 *кг/см*², нагревают в графитовой лодочке в вакууме и выдерживают 3 часа при 1350° и 10^{-3} *мм* рт. ст. При нагревании оксалат превращается в окисел и реагирует с сульфидом с образованием коричневого оксисульфида Ce (**I**) по ур-нию $2Ce_2O_3 + Ce_2S_3 = 3Ce_2SO_2$. Избыток сульфида и непрореагировавший сульфид отделяют от **I** 10%-ной уксусной к-той на холоду. Для **I** найдено $\rho = 6{,}00 \pm 0{,}04$; для

элементарной ячейки, содержащей одну молекулу, $\rho_{(рент.)} = 6,00$; параметры гексагональной решетки *a* 4,00; *c* 6,87 A; магнитная восприимчивость $2139 \cdot 10^{-6}$; т. пл. 1950°. На воздухе **I** окисляется, медленно при комнатной т-ре и быстрее при 200—250°, превращаясь в темнозеленый твердый р-р, в котором часть атомов S замещена на O. Для твердого р-ра *a* 3,96; *c* 6,80 A; при 1300° в вакууме он переходит в **I**. Оксисульфид иттрия Y_2SO_2 (**II**) получают аналогично **I**, но вместо оксалата берут Y_2O_3, устойчивый на воздухе. Для **II** найдено $\rho = 4,89 \pm 0,01$; $\rho_{(рент.)} = 4,95$; *a* 3,78; *c* 6,56 A; т. пл. 2120°. **II** слабо парамагнитен. При комнатной т-ре на воздухе **II** не окисляется, при 200° медленно превращается в окисел. Р-ры $KMnO_4$ и J_2 быстро обесцвечиваются в присутствии **I**, но не реагируют с **II**. При восстановлении **I** и **II** алюминием при 1200—1350° образуются субсульфиды CeS и YS. И. С.

61254. Соединения циркония. I. Термическое разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Такаги (ジルコニウム鹽類の研究. 第 1 報. 鹽化ジルコニル. 8 水化物の熱.分解高木貞惠),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 6, 637—639 (япон.)

Термическое разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ изучено с помощью кварцевых пружинных весов. Установлено, что соединения с более низким содержанием воды не образуются. Т-ра дегидратации до безводн. соли составляет 140—160°. Во влажном воздухе имеет место р-ция: $ZrOCl_2 + H_2O = ZrO_2 + 2HCl$; в сухом воздухе и при 400° $2ZrOCl_2 = ZrO_2 + ZrCl_4$. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 765. К. Y.

61255. Об очень мало растворимых основных солях. I, II, III. Некоторые соли свинца. Шартон (Contribution à l'ètude de sels basiques très peu solubles. I, II, III. Application à quelques sels de plomb. Charreton Berthe), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 323—353 (франц.)

I. Теоретически рассмотрены условия образования нерастворимых основных солей подщелачиванием взвесей нормальных солей, применение измерений pH, электропроводности и конц-ии аниона в маточном р-ре для определения степени основности и произведения растворимости (ПР) солей, могущих образовываться последовательно, а также влияние конц-ии аниона на pH образования основных солей. Исследовано образование основных хлоридов, бромидов и перманганатов Pb при нейтр-ции соответствующих нормальных солей щелочами. Состав основных солей, образующихся при добавлении NaOH или диэтиламина к галогенидам или перманганату Pb, определялся по кривым зависимости pH или электропроводности равновесных маточных р-ров от числа эквивалентов добавленной щелочи. Как хлориды, так и бромиды образуют сначала PbXOH (X — Cl, Br), которая при добавлении дополнительных кол-в щелочи переходит в довольно устойчивую $PbX_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. Последняя в присутствии избытка осадителя превращается в $Pb(OH)_2$. ПР PbOHCl, $PbCl_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$ равны $2 \cdot 10^{-14}$; $2,5 \cdot 10^{-17}$ и $\sim 10^{-19}$. ПР PbOHBr и $PbBr_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ равны $1,57 \cdot 10^{-15}$ и $3,55 \cdot 10^{-18}$. Константы диссоциации ионов $PbCl^+$ и $PbBr^+$ равны 0,03 и 0,065. При добавлении р-ра NaOH к р-ру $Pb(MnO_4)_2$ установлено образование только $Pb(MnO_4)_2 \cdot 3PbO$, ПР которого равно $1,35 \cdot 10^{-19}$]. Н.П.

II. Из результатов опытов автора и значения ПР для $PbCrO_4$ ($2,8 \cdot 10^{-13}$) найдено ПР $PbCrO_4 \cdot PbO$ $1,35 \cdot 10^{-16}$. В системах с $PbSO_4$ обнаружено образование $PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ и $PbSO_4 \cdot 3Pb(OH)_2$, ПР которых равны $2,8 \cdot 10^{-14}$ и $2,8 \cdot 10^{-16}$. При потенциометрич. исследовании взвесей $PbMoO_4$ и $PbWO_4$ образования основных солей не обнаружено.

III. Для исследования использован потенциометрич. метод, основанный на следующем: введение нормальной соли тяжелого металла в щел. р-р вызывает выделение осадка и снижение pH; если восстановить первоначальное значение pH введением сильного основания, то состав осадка может быть найден из кол-в израсходованной соли и основания. При pH 9—11,5 образуются $PbCl_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ и $PbBr_2 \cdot 3Pb(OH)_2$; присутствие 20% спирта не изменяет их состава, так же как и состава $PbSO_4 \cdot 3PbO$. И. Р.

61256. Получение пирофосфорилхлорида и тетрафосфорилдекахлорида. Клемент, Вольф (Die Darstellung von Pyrophosphorylchlorid und von Tetraphosphoryldekachlorid. Klement Robert, Wolf Karl H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 149—161 (нем.)

При пропускании сухого N_2O_4 над охлажденным до —10° свежеперегнанным PCl_3 газ абсорбируется и реакционная смесь становится красной. При стоянии или после отгонки NO, N_2O_3 и NOCl выпадают бесцветные кристаллы состава P_2O_6NCl, нерастворимые в бензоле, петр. эфире и эфире, плохо растворимые в $POCl_3$ и хорошо — в NOCl, разлагающиеся, иногда со взрывом; выход, считая по P, 14%. Из оставшегося р-ра фракционированной перегонкой в высоком вакууме выделены: $POCl_3$ (58%), PCl_5 (0,7%), пирофосфорилхлорид $P_2O_3Cl_4$ (**I**) (17%) и тетрафосфорилдекахлорид $P_4O_4Cl_{10}$ (**II**) (6%). **I** — бесцветная, прозрачная сильно преломляющая маслянистая жидкость; т. кип. 65°/1 *мм*; $d_4^{15} = 1,820$. Чистый **I** не имеет запаха и не дымит на воздухе; энергично реагирует с водой, спиртами, первичными и вторичными аминами; растворяется в индифферентных органич. и неорганич. р-рителях. **II** — бесцветные кристаллы, т. пл. 37°, т. кип. 105°/1 *мм*; $d_4^{20} = 2,017$. **II** не имеет запаха, весьма чувствителен к влаге, энергично реагирует со спиртами, первичными и вторичными аминами, а при нагревании — с альдегидами и кетонами. При 200° **II** не разлагается. **II** содержит атомы P со степенями окисления 4 и 5; при электрофорезе на бумаге продуктов гидролиза **II** щелочью обнаруживается присутствие монофосфата и гиподифосфата. **II** образует с $SnCl_4$ в р-ре в CCl_4 нерастворимое солеобразное соединение $[P_4O_4Cl_8][SnCl_6]$. Молекулярная электропроводность **II** в тионилхлориде 2,25 $см^2ом^{-1}моль^{-1}$, в нитробензоле 0,19 $см^2ом^{-1}моль^{-1}$, что указывает на малую диссоциацию. Предложен механизм р-ции PCl_3 с N_2O_4, согласно которому N_2O_4 образует радикалы $NO_2 \cdot$, реагирующие с PCl_3 с образованием $POCl_3$ и радикалы $POCl_2 \cdot$. Из двух $POCl_2 \cdot$ и $NO_2 \cdot$ образуются $P_2O_3Cl_4$ и NO; $POCl_3$ и $POCl_2 \cdot$ дают $P_2O_2Cl_5$ и после димеризации **I**. И. С.

61257. Двойные катионы, содержащие азот и кислород. Баргальо (Los cationes binarios de nitrogeno y oxigeno. Bargalló Modesto), Ciencia, 1953, **13**, № 11—12, 257—263 (исп.)

Обзор работ по исследованию катионов NO^+ $N(OH)_3^{2+}$, $NO(OH)_2^+$, $N_2O_2^+$ и $N_2O_3^+$. Библ. 46 назв. В. Щ.

61258. Реакция между этилендиаминовыми комплексами меди (2+) и D-маннозаном. Сигал, Ионассен, Ривс (The reaction between the copper (II)—ethylenediamine complexes and D-mannosan. Segal Leon, Jonassen Hans B., Reeves Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 273—275 (англ.)

Спектрофотометрически, кондуктометрич. титрованием, а также измерениями вращения плоскости поляризации установлено, что D-маннозан (Man), подобно *цис*-3,4-диокситетрагидрофурану (РЖХим, 1956, 6603), реагирует с $[Cu(En)_2]^{2+}$ и $[Cu(En)]^{2+}$, образуя в щел. р-ре комплекс Cu (2+) с En и Man; в этом комплексе

с одним ионом Cu^{2+} связаны по одной молекуле En и Man. И. Р.

61259. **Ди-(π-циклопентадиенил)-титан.** **Фишер, Уилкинсон** (Di (π-cyclopentadienyl) titanium (II). Fischer A. K., Wilkinson G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 149—152 (англ.)

Взаимодействием $TiCl_2$ с C_5H_5Na в тетрагидрофуране получен нейтр. $(C_5H_5)_2Ti$ (I); темно-зеленые кристаллы I легко окисляются и разлагаются на воздухе. Авторы считают, что связи в I гомеополярные, поскольку при р-ции I с $FeCl_2$ не образуется даже следов $(C_5H_5)_2Fe$ и I не дает сольватов в жидком NH_3. I диамагнитен в твердом состоянии и в р-ре в согласии с теорией Моффитта (РЖХим, 1955, 36635); возбужденное триплетное состояние I должно быть выше основного на величину $> kT$, поскольку магнитная восприимчивость I не меняется в интервале от 77 до 380° K. С тетрагидрофураном I дает этерат $(C_5H_5)_2TiC_4H_8O$, зеленые, моноклинные парамагнитные кристаллы, которые при стоянии обратимо превращаются в коричневые тетрагональные диамагнитные кристаллы, т. пл. 81±0,5°. Авторы полагают, что превращение в парамагнитную форму связано с тем, что в I h_{ag}-орбита лежит не намного ниже незаполненных 3*d*-орбит; при наличии возмущающего поля молекулы р-рителя становится возможным существование обеих форм. Авторы предлагают для соединений «сандвичевого» типа название «ди-π-циклопентадиенильных». М. Д.

61260. **К химии комплексов Sb(3+, 5+) с галогенами. I. Брауэр, Шнелль** (Beiträge zur Chemie der Halogeno-Antimonate (III, V). I. Brauer G., Schnell W.-D.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 49—57 (нем.)

Черный Rb_2SbBr_6 или $Rb_4Sb_2Br_{12}$ (I) теряет бром в вакууме над KOH, превращаясь при комнатной т-ре в течение 4 недель в желто-зеленый $Rb_2SbBr_{5,3}$, а при 130° в течение 3—4 дней в желтый Rb_2SbBr_5 или $Rb_4Sb_2Br_{10}$(II). Еще легче происходит превращение $(NH_4)_2SbBr_6$ (III) в $(NH_4)_2SbBr_5$ (IV). При действии паров брома II и IV легко превращаются в I и III. Параметр решетки *a* и определяющий положение брома параметр *x* для I равны 10,66±0,01 kX и 0,25, для III 10,67±±0,01 kX и 0,25. Комплекс II кристаллизуется в тетрагональной системе с *a* 10,82 kX, *c* 11,17 kX. Между решетками II и I имеется сходство. $Rb_3Sb_2Br_9$ (V) кристаллизуется в моноклинной системе с c/a 1,207 и $\alpha=93°14'$; для псевдокуб. установки кристалла *a* 11,03 kX. При действии паров брома на V получен черный продукт, приближающийся к составу $Rb_3Sb_2Br_{11}$ (VI), сходный по структуре с I; постоянная куб. ячейки равна 10,75 kX. Таким образом, существуют 2 пары попарно сходных солей, соответствующих Sb(3+) (II и V) и высшей валентности сурьмы (I и VI); эти пары могут обратимо превращаться друг в друга. И. Р.

61261. **О соединениях четырехвалентного хрома. Лобанов Н. И.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 1, 24—26

Попытки получения хлорокомплексов Cr (4+) действием HCl на CrO_2 (I) в присутствии хлоридов щел. металлов и получения цианидных комплексов Cr (4+) действием KCN на I не привели к успеху. I окисляет р-р SO_2 и HCl, разлагается горячей водой и р-рами щелочей с переходом CrO_3 или, соответственно, хромата в р-р. По мнению автора, эти данные доказывают, что I не является соединением Cr (4+), а имеет строение $(CrO)_2CrO_4$. И. Р.

61262. **О карбонилах металлов. Сообщение 70. Замещенные изонитрилами карбонилы железа. Сообщение 71. Реакции замещения изонитрилами в карбонилах железа II. Сообщение 72. О изонитрилпентакарбонилах элементов группы хрома. Обзор замещенных изонитрилами карбонилов металлов. Хибер, Пигенот** (Über Metallcarbonyle. 70. Mitteil.: Isonitril-substituierte Eisencarbonyle. 71. Mitteil: Substitutionsreaktionen von Eisencarbonylen mit Isonitrilen II. 72. Mitteil. Über Isonitril-pentacarbonyle der Chromgruppe, mit einem Überblick über isonitril-substituierte Metallcarbonyle. Hieber Walter, Pigenot Dietwulf von), Chem. Ber., 1956, **89**, 193—201; № 3, 610—616, 616—619 (нем.)

70. $[Fe(CO)_4]_3$ (I) легко реагирует с изонитрилами, образуя $Fe(CO)_4CNR$ (II), где R — CH_3 (III), C_6H_5 (IV), C_2H_5 (V) и $C_6H_4OCH_3$ (VI). Особо легко протекает р-ция с р-ром I в $Fe(CO)_5$ (VII), при этом частично происходит и замещение в VII. При нагревании эквимолярной смеси VII и RNC в запаянной трубке при 50° количественно образуются II; при нагревании смеси VII и RNC в отношении 2 : 1 при т-рах > 80° образуется $Fe(CO)_3(CNR)_2$, где R — CH_3 (VIII), C_2H_5 (IX) или *n*-$C_6H_4OCH_3$ (X); возникающее в запаянной трубке повышенное давление CO стабилизирует VII во время р-ции. Р-цией VII с *n*-фенилендиизонитрилом в тех же условиях получен $(OC)_4Fe — CN — C_6H_4 — CN - Fe(CO)_4$ (XI); образованию одноядерного диизонитрила препятствуют стерич. условия. Изонитрил- и диизонитрилкарбонилы Fe являются истинными продуктами замещения VII. Они светочувствительны, легко растворимы в органич. р-рителях (меньшая растворимость диизонитрилкарбонилов в холодном петр. эфире позволяет отделить их от изонитрилкарбонилов), нерастворимы в воде; легкоплавки и вблизи т-ры плавления сублимируются в высоком вакууме (диизонитрилкарбонилы — только частично). Т-ры плавления III, IV, V, VI, VIII, IX и X соответственно равны 31,5°; 60,5—61;—3; 39—40; 100—130 (разл.); 65,5—66; 89—91,5°. Давление пара III равно 2—7 *мм* рт. ст. при 50—70°. Молярные объемы VII, III, IV и VI при 20° равны 134,2; 132,2; 180,0 и 201 *см*³; значения, полученные в результате экстраполяции их к абс. нулю, указывают на сжатие изонитрила, входящего в состав молекулы. Спектры поглощения III, IV, VII, VIII и XI в области 2100—5000 A сходны; введение изонитрилов в VII повышает экстинкцию. Для интенсивно желтого XI резко увеличена экстинкция в видимой области. Описаны внешняя форма и характер погасания большинства в-в.

71. Нагреванием стехиометрич. кол-в V и $CNCH_3$ (XII) или III и CNC_2H_5 вместо двух возможных стереоизомеров $Fe(CO)_3(CNCH_3)(CNC_2H_5)$ получен один и тот же продукт: желтоватые иглы или листочки, т. пл. 60°. При 70° легко протекает р-ция VIII+VII=2 III. Р-циями растворенных в абс. эфире III и J_2 или $Fe(CO)_4J_2$ (XIII) и XII также получена одна и та же форма красно-коричневого $Fe(CO)_3(CNCH_3)J_2$; идентичность продуктов следует из т-р плавления комплексов (115—120°, разл.), т-р плавления их смесей и из их дебаеграмм. При р-ции эфирных р-ров XIII и XII (1 : 2) получены темнокоричневые листочки $Fe(CO)_2(CNCH_3)_2J_2$, т. разл. 130°. Дальнейшее замещение CO на XII не протекает. Однако при р-ции эфирных р-ров XIII и *n*-анизилизонитрила (1 : 3) получены красно-коричневые призмы и иглы $Fe(CO)(CNC_6H_4OCH_3)_3J_2$ (XIV), т. разл. 140°. XIV не реагирует со смесью $J_2 + C_5H_5N$ даже при кипячении, так как введение изонитрильных групп упрочняет соединения. С сильными основаниями III реагирует по ур-нию $III + 3OH^- \rightarrow [Fe(CO)_4H]^- + H_2NCH_3 + CO_3^{2-}$. Р-циями эфирного р-ра $Fe(NO)_2(CO)_2$ с изонитрилами получены $Fe(NO)_2(CNR)_2$, где R = CH_3 (XV), C_2H_5 (XVI) и C_6H_5 (XVII), выделяющиеся в виде красно-коричневых игол. Они разлагаются при действии сильных к-т и смеси $J_2 + C_5H_5N$ с выделением NO. XV и XVII медленно разлагаются не плавясь выше 120°, т. пл. XVI равна 97—97,5°.

72. Резкое возрастание прочности связи металл — CO в ряду металлов с четными порядковыми номерами

Ni → Fe → Cr приводит к тому, что р-ции $Cr(CO)_6$ **(XVIII)** протекают труднее, чем р-ции гексакарбонилов металлов группы железа. Напр., **XII** не реагирует с **XVIII** даже при 100° в течение нескольких дней. Анизилизонитрил реагирует с эквимолярными кол-вами гексакарбонилов Cr, Mo или W в толуольных р-рах при 120—130°, образуя $M(CO)_5(CNC_6H_4OCH_3)$, где M — Cr **(XIX)**, Mo **(XX)**, W **(XXI)**, кристаллизующиеся в бесцветных не имеющих запаха иглах, обладающих прямым погасанием. Т-ры плавления **XIX**, **XX** и **XXI** равны соответственно 107—108, 105—106 и 121,5°; они сублимируются на ~20° ниже т-р плавления. Спектры поглощения р-ров $W(CO)_6$ и **XXI** в C_2H_5OH сходны, но экстинкция **XXI** значительно больше. Дан общий обзор свойств замещенных изонитрилами карбонилов металлов. Сообщение 69 см. РЖХим, 1956, 22220.

И. Р.

61263. Комплексные фториды иридия и осмия. Хепуэрт, Робинсон, Уэстленд (Complex fluorides of iridium and osmium. Hepworth M. A., Robinson P. L., Westland G. J.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4269—4275 (англ.)

Получены комплексы 5-валентных Ir и Os с общей ф-лой $MM'F_6$, где M — Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, M′ — Ir, Os, а также $Ba(IrF_6)_2$ и комплексы 4-валентных Ir и Os с общей ф-лой $M_2M'F_6$, где M — K, Cs, а также $BaIrF_6$. Исходным в-вом для получения комплексов Ir (5+) являлся бромид Ir состава, приблизительно соответствовавшего $IrBr_{3,5}$, полученный разложением $(NH_4)_2IrCl_6$ царской водкой с последующим упариванием продукта при добавлении к нему HBr. Комплексы получали при действии BrF_3 на смеси $MBr + JBr_{3,5}$ с отношением компонентов 1 : 1 (в случае комплекса Ba брали смесь $BaBr_2 + IrBr_{3,5}$ с отношением 1 : 2). $KIrF_6$ **(I)** — белое твердое в-во, умеренно растворимое в BrF_3, устойчивое на воздухе, во влажном воздухе изменяющее окраску на красновато-фиолетовую (вследствие образования коллоидной гидроокиси Ir), с HCl выделяющее Cl_2; **I** изоструктурен с $KRuF_6$; решетка **I** ромбоэдрическая, *a* 4,98 А, α 97,4°; магнитный момент **I** (μ) составляет 1,18 μ_B. Пятивалентность Ir в **I** доказана р-цией с KF в 2 н. H_2SO_4 с последующим титрованием выделившегося иода. $CsIrF_6$ **(II)** и $RbIrF_6$ — белые твердые в-ва, близко напоминающие **I**; **II** изоструктурен с **I**; *a* 5,26 А, α 96,2°. $AgIrF_6$ сходно с $AgRuF_6$, при растворении в теплом BF_3 дает оранжевый р-р, окраска которого становится более интенсивной при нагревании и ослабевает при охлаждении. Значение μ $AgIrF_6$ составляет 1, 24 μ_B. $LiIrF_6$ и $NaIrF_6$—белые в-ва, нерастворимые в BrF_3, очень чувствительные к влаге. $LiIrF_6$, в отличие от прочих комплексов Ir (5+), при 180° уже неустойчив. $NaIrF_6$ имеет $\mu = 1,23\ \mu_B$. Белый $Ba(IrF_6)_2$ слегка растворим в BrF_3, сильно подвержен действию влаги, причем частично образуется гидроокись Ir. **I**, **II** и $Ba(IrF_6)$ при взаимодействии с водой дают соответственно K_2IrF_6, Cs_2IrF_6 и $BaIrF_6$; последний имеет ромбоэдрич. решетку, *a* 4,90 А, α 97,8°. Комплексы Os (5+) получались при действии BrF_3 на смеси $MBr + OsBr_4$ с отношением 1 : 1. $KOsF_6$ **(III)**—белый порошок, изоструктурный с **I**; *a* 4,99 А, α 97,2°. В сухом воздухе **III** устойчив, в присутствии влаги чернеет, образуя OsO_4. Величина μ **III** составляет 3,2 μ_B. $CsOsF_6$ **(IV)** — белый порошок, нерастворимый в BrF_3; **IV** изоструктурен с **II**; *a* 5,28 А, α 96,13°. $NaOsF_6$ подобен **III**; $\mu = 3,05\ \mu_B$ $AgOsF_6$ сходен с соответствующими комплексами Ru (5+) и Ir (5+); $\mu = 2,95\ \mu_B$. K_2OsF_6 **(V)** и Cs_2OsF_6 получены при действии на **III** и **IV** воды с прибавлением KOH (для **III**) или C_2H_5OH для **IV**. Оба комплекса подобны соответствующим комплексам Ir (5+). **V** имеет $\mu = 1,35\mu_B$. Для сравнения с комплексами Ir и Os измерены магнитные моменты $KRuF_6$ (3,6), $CsRuF_6$ (3,83), $AgRuF_6$ (3,70) и Cs_2RuF_6 (2,98). Значения μ соединений Ru (5+) показывают, что атомы Ru в них имеют 3 неспаренных электрона; атом Ru в Cs_2RuF_6 имеет 2 неспаренных электрона. В комплексах Ru (5+) связи типа d^2sp^3; 6 атомов F расположены в углах октаэдра, в центре которого находится атом Ru. Значения μ комплексов Os несколько ниже, чем соответствует 3 неспаренным электронам (или 2 в случае **V**); это снижение характерно и для других соединений Os. Авторы считают, что число неспаренных электронов Os в $MOsF_6$ равно трем. Для комплексов $MIrF_6$ предположено, что правило Гунда не выполняется, и принято, что число неспаренных электронов равно двум. Опыты по получению комплексных фторидов типов $MIrF_7$ и $MOsF_9$ не увенчались успехом.

Л. Б.

61264. Исследование селеноцианатных комплексных соединений некоторых металлов. Торопова В. Ф., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 243—250

С использованием потенциометрич. и полярографич. методов изучены состав и устойчивость комплексов Hg^{2+}, Cd^{2+} Ag^+, Cu^+ и Co^{2+} с $SeCN^-$. Установлено, что при конц-иях $SeCN^- > 3,8 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л* преобладает комплекс $[Hg(SeCN)_4]^{2-}$ (константа нестойкости $K = 2,8 \cdot 10^{-30}$, $\Delta F = -40,3$ *ккал*, $\Delta H = -46,5$ *ккал*, $\Delta S = -20,8$ энтр. ед. при 25°), а при меньших конц-иях существуют и ионы $[Hg(SeCN)_3]^-$. Для Cd^{2+} и Ag^+ установлено образование $[Cd(SeCN)_4]^{2-}$ с $K = 2,5 \cdot 10^{-4}$ и $[Ag(SeCN)_3]^{2-}$ с $\lg K = -13,90$. Медь образует комплекс $[CuSeCN]$, а Co^{2+} — очень слабые комплексы, неустойчивые в водн. р-рах. На основании сопоставления устойчивости комплексов с $SeCN^-$ и с SCN^- автор приходит к выводу, что при связях центрального иона с аддендом через атомы S или Se селеноцианатные комплексы более прочны, чем роданидные (Hg^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+), а при связях через атомы N — менее прочны (Co^{2+}).

А. Н.

61265. Термолиз внутрикомплексных соединений иттрия и редкоземельных элементов с неокупфероном. Уэндланд, Брайант (The thermolysis of the neocupferron chelates of yttrium and the rare earth elements. Wendlandt Wesley W., Bryant John M.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 550—553 (англ.; рез. нем., франц.)

Комплексные купферонаты (I) La, Ce (3+), Ce(4+), Pr, Nd, Sm, Gd и Y готовились методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 37509), и сушились 24 часа при 25°. Для термолиза брались навески по 100—200 *мг* с точностью ± 0,1 *мг*. Термолиз проводился на термовесах при скорости нагревания в 4,5° мин.; максим. нагрев 950°. Отсчеты делались через 5—10°, а во время быстрого изменения веса — через 2—4°. Анализ кривых термолиза показал, что **I** редкоземельных элементов менее устойчивы, чем **I** для Fe(3+) и Cu(2+). Кривые для La, Pr, Nd и Sm (гр.) имеют одинаковый характер, а кривая для Y идентична кривой для Gd (гр. II). Кривые для Ce(3+) и Ce(4+) в свою очередь отличаются от первых двух групп (гр. III). Для всех трех групп разложение начинается при 80°. Разложение при этой т-ре ведет к уменьшению мол. веса на 18, что соответствует потере 1 молекулы H_2O. Однако хим. анализом установлено, что **I** не содержат H_2O. Высказывается предположение, что эта молекула возникает вследствие внутримолекулярной перегруппировки. Соединения, образующиеся при 80°, устойчивы (для гр. I) до 260°, затем они превращаются в соответствующие окислы. В гр. II и III эти промежуточные соединения менее устойчивы и разлагаются при 210—220°; состав других промежуточных соеди-

нений не отвечает каким-либо стехиометрич. соотношениям. Они являются, вероятно, смесями продуктов разложения. Т-ры, при которых неокупферонаты превращаются в окислы — для La $> 605°$, для Ce(3+) $> 460°$, для Ce(4+) $> 488°$, для Pr $> 648°$, для Nd $> 750°$, для Sm $> 660°$, для Gd $> 490°$; для Y $> 523°$. Е. Т.

61266. Дифференциально-термический анализ некоторых гетерополикислот молибдена и вольфрама. Уэст, Аудрит (Differential thermal analysis of some heteropolyacids of molybdenum and tungsten. West Sherwood F., Audrieth L. F.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1069—1072 (англ.)

Исследована термич. устойчивость фосфорновольфрамовой (**I**), фосфорномолибденовой (**II**), кремневольфрамовой (**III**) и кремнемолибденовой (**IV**) гетерополикислот общей ф-лы $H_4[SiX_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ и $H_3[PX_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, где X = Mo, W. Аппаратура для дифференциального термич. анализа описана ранее (Osterheld R. K., Audrieth L. E., J. Phys. Chem., 1952, 56, 38). Найдено, что в области т-р ~ 150—$300°$ для **I**, **III** и ~ 50—$200°$ для **II**, **IV** наблюдается эндотермич. эффект, связанный с удалением цеолитной воды, при этом не происходит разрушения структуры. При более высоких т-рах имеется резкий экзотермич. пик, обусловленный удалением конституционной H_2O и разрушением структуры гетерополикислот; рентгеноструктурный анализ указывает на образование окислов металлов. Вольфрамовые к-ты более устойчивы, чем молибденовые, а центральный атом P придает большую устойчивость, чем Si. Авторы связывают эти явления с большей летучестью MoO_3 и бо́льшим зарядом P^{5+}. Т-ры разложения гетерополикислот равны: **I** 573—592°; **II** 397—412°; **III** 487—508°, для **IV** 340—362°. В. Ф.

61267. Конденсированные фосфаты как иониты. II. Кондуктометрическое титрование растворов высокомолекулярных щелочных полифосфатов солями многовалентных катионов. Тило, Зонтаг, Раттай (Kondensierte Phosphate als Ionenaustauscher. II. Die konduktometrische Titration von Lösungen hochmolekularer Alkalipolyphosphate mit Salzen mehrwertiger Kationen. Thilo Erich, Sontag Anneliese, Rattay Karl-Heinz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 365—371 (нем.)

Главный аргумент гипотезы о комплексообразовании полифосфатов с металлич. катионами — наличие излома на линейном графике кондуктометрич. титрования ацетата Ca р-ром полифосфата (Pfundt O., Jander G., Jahr. K. F., Z. analyt. Chem., 1948, **128**, 373) — опровергается новыми опытами по обратному титрованию р-ра полифосфата солями Ca, La и Th. Показано, что первый излом и его смещение в зависимости от добавки посторонней Na-соли являются результатом наложения двух графиков — электропроводности Na-соли, выделяемой в р-р в кол-ве, эквивалентном связанному многовалентному катиону и падающей кривой электропроводности образуемого полифосфата этого катиона. Таким образом, полностью подтверждается ранее высказанный взгляд (сообщение I, РЖХим, 1955, 54799), что связывание многовалентных катионов полифосфатами совершается по механизму ионного обмена между р-ром электролита и мицеллой полифосфата. В. А.

61268. Термодинамика образования внутрикомплексных соединений. I. Экспериментальное определение энтальпий и энтропий в системах из ионов металлов и диаминов. Коттон, Гаррис (The thermodynamics of chelate formation. I. Experimental determination of enthalpies and entropies in diamine-metal ion systems. Cotton Albert F., Harris Frank E.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1203—1208 (англ.)

Из результатов потенциометрич. титрования р-ров, содержащих перхлораты металлов и $HClO_4$, р-рами этилендиамина (En) и триметилендиамина (Tn) при 0°, 25,5 и 49,1° определены кривые образования комплексов Cu^{2+}, Cd^{2+} и Ni^{2+} с En и Tn. Вычислены логарифмы ступенчатых констант образования при 25° и ионной силе $\mu = 0,15$, $\Delta H°$ (в *ккал*) и $\Delta S°$ (в энтр. ед.) (при 25°; стандартное состояние — гипотетич. 1 *Мл* р-р с $\mu = 0,15$): $CuEn^{2+}$ 10,67; 11,9; 9,0 $\pm$ 2,5; $CuEn_2^{2+}$ 9,10; 11,3; 3,7 $\pm$ 1,0; $CdEn^{2+}$ 5,51; 5,3; 7,4 $\pm$ 1,1; $CdEn_2^{2+}$ 4,44; 4,3; 6,0 $\pm$ 1,5; $NiEn^{2+}$ 7,35; 7,9; 10,4 $\pm$ 1,0; $NiEn_2^{2+}$ 6,17; 7,8; 2,0 $\pm$ 1,5; $NiEn_3^{2+}$ 4,31; 7,2; $-4,7 \pm 4,7$; $CuTn^{2+}$ 9,68; 12,5; 2,3 $\pm$ 1,7; $CuTn_2^{2+}$ 7,12; 12,3; $-8,7 \pm 1,7$; $CdTn^{2+}$ 4,62; 5,3; 3,4 $\pm$ 1,7; $CdTn_2^{2+}$ 3,05; 4,4; $-0,6 \pm 1,7$; $NiTn^{2+}$ 6,39; 8,8; $-0,3 \pm 1,0$; $NiTn_2^{2+}$ 4,38; 8,2; $-7,4 \pm 1,7$; $NiTn_3^{2+}$ 1,5; 6,0; -13 ± 6. Используя собственные и литературные данные, авторы приходят к выводу, что «эффект внутреннего комплексообразования» в основном вызывается изменением энтропии. Авторы полагают, что энтропийный эффект связан не только с изменением энтропии при замыкании цикла И. Р.

61269. К химии сильно набухающих глин (бентонитов). Гофман (Aus der Chemie der hochquellfähigen Tone (Bentonite). Hofmann Ulrich), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 2, 53—61 (нем.)

Обзор. Библ. 47 назв. В. А.

61270. Неорганическая химия. Реакции обмена в неорганической химии. Цутида, Ямада (無機化學無機化學と交換反應. 槌田龍太郎, 山田祥一郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 2, 2—6 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 30 назв. В. Ш.

61271. Механизм гидратации триметафосфата натрия. Кузьмичев С. И., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, № 52, 36—46

В результате исследования гидратация триметафосфата Na (**I**) при 100° в сильнощел. среде показано, что в соответствии с высказанной ранее точкой зрения (Ходаков Ю. В., Докл. АН СССР, 1944, **42**, № 3; **43**, № 5) первичным продуктом является триполифосфат (**II**), а не ортофосфат (**III**) или пирофосфат (**IV**). Процесс гидратации протекает по схеме: **I**→**II**→**III**+**IV**. Конц-ия **II** сначала быстро нарастает, затем плавно снижается при одновременном нарастании конц-ий **III** и **IV**. Р-ции гидратации обоих этапов подчиняются ур-ниям 1-го порядка. Механизм гидратации в нейтр. и слабощел. средах такой же. В. И.

61272. Образование пирофосфата при прокаливании осажденных основных фосфатов кальция. Джи, Дейтц (Pyrophosphate formation upon ignition of precipitated basic calcium phosphates. Gee Allen, Deitz Victor R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2961—2965 (англ.)

Исследовано поведение гидроксилапатитов с различными отношениями Ca:P при прокаливании при т-рах 400—900° в течение 15—360 час. Установлено, что с ростом т-ры до 800° кол-во пирофосфата увеличивается, затем, в связи с заметным образованием β-$Ca_3(PO_4)_2$, уменьшается. Образования высших полифосфатов не наблюдается. Показано, что с повышением отношения Ca : P степень превращения снижается. Процесс лимитируется диффузией в твердых фазах или поверхностной миграцией компонентов, на что указывает малая скорость р-ции и небольшой температурный коэфф. Осажденные основные фосфаты переменного состава следует рассматривать как гидроксилапатит, содержащий

$CaHPO_4$ или $Ca(H_2PO_4)_2$, но кол-во образующегося пирофосфата меньше, чем этого требует даже наличие только $CaHPO_4$. Это может вызываться неполнотой р-ции и образованием β-$Ca_3(PO_4)_2$ и лабильных конденсированных фосфатов. pH водн. вытяжки непрокаленных продуктов ≈ 6, что служит косвенным доказательством отсутствия $Ca(H_2PO_4)_2$. В. И.

61273. **Фиксация извести синтетическими фосфатами кальция со структурой апатита (псевдоапатитами) в водной среде. Фабри** (La fixation de chaux, en milieu aqueux, par les phosphates de calcium synthetiques de structure apatitique (pseudoapatites). Fabry Claudine), Biochim. et biophys. acta, 1955, **16**, № 3, 377—381 (франц.; рез. англ., нем.)

Исследовалась адсорбция CaO из р-ров $Ca(OH)_2$ на псевдоапатитах с отношениями Ca : P, равными 1,72, 1,94, 2,14 (РЖХим, 1955, 28730, 28731), высушенных при комнатной т-ре и при 105°. Первые адсорбируют CaO, повышая отношение до Ca : P $\approx$ 2,26, вторые — только до Ca : P $\approx$ 2,14. Автор считает, что фиксация Ca сопровождается внедрением Ca в кристаллич. решетку. В. И.

61274. **О взаимодействии сульфида трехвалентного мышьяка с жидким аммиаком. Беренс, Глассер** (Über das Verhalten von Arsen(III)-sulfid gegenüber flüssigem Ammoniak. Behrens Helmut, Glasser Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 3—4, 174—183 (нем.)

При растворении As_4S_6 в жидком NH_3 происходит аммонолиз: $As_4S_6+7NH_3=(NH_4)_2+[As_4S_5(NH_2)_4]$ (I)+ $+NH_4HS$. После отгонки NH_3 при —33° ярко-желтый I переходит при 0° с выделением NH_3 в оранжево-желтый As_4S_5NH (II). Последний устойчив по отношению к H_2O и конц. HCl при 100°, в щелочах растворяется с выделением NH_3, при 170—180° может быть сублимирован в вакууме, сублимат имеет микрокристаллич. строение. При 350° II разлагается: $6As_4S_5NH=2NH_3+5As_4S_6+4AsN$. В жидком NH_3 II легко растворяется с образованием I. Действием хорошо растворимых в жидком NH_3 солей некоторых металлов на р-р II в NH_3 получены соответствующие амидотиоарсениты. Из $Ba(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$ получены бесцветные кристаллич. $[Ba(NH_3)_8][As_4S_5(NH_2)_4]$ и $[Mg(NH_3)_6][As_4S_5(NH_2)_4]$. Оба в-ва устойчивы до 0°, при 20° разлагаются с выделением NH_3 и желтым окрашиванием. В высоком вакууме соединение Ba претерпевает обратимое превращение:

$$[Ba(NH_3)_8][As_4S_5(NH_2)_4] \underset{\text{жидк. } NH_3}{\overset{50^\circ}{\rightleftarrows}} Ba[As_4S_5(NH)_2].$$

При действии $LiNO_3$ на р-р II в жидком NH_3 получен осадок $Li_2[As_4S_5(NH_2)_4]$. Аналогичное соединение Na получено из NaSCN. Соединение K вследствие его большой растворимости получить не удалось. Действием AlJ_3 получен $[Al(NH_3)_6]_2[As_4S_5(NH_2)_4]_3$. Таким же способом получены $[Co(NH_3)_6]_2[As_4S_5(NH_2)_4]_3$ и $[Cr(NH_3)_6]_2[As_4S_5(NH_2)_4]_3$. Образующиеся при действии $AgNO_3$ и $TlNO_3$ комплексы разлагаются с выделением Ag_2S и Tl_2S. При сливании р-ров II и $(NH_4)_2S$ в жидком NH_3 при — 70° протекает р-ция: As_4S_5NH+ $+7(NH_4)_2S=4(NH_4)_3[AsS_3]$ (III) + 3 NH_3. III — бесцветное кристаллич. в-во, переходящее при 20° в мета-форму $NH_4[AsS_2]$ NH_3 лимонно-желтого цвета. При нагревании суспензии III в жидком NH_3 от —70 до —33° также происходит переход в мета-форму, растворимую в NH_3. В. Р.

61275. **О взаимодействии трехокиси серы с аммиаком. II. Аппель, Хубер** (Über die Umsetzung zwischen Schwefeltrioxyd und Ammoniak. II. Appel Rolf, Huber Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 386—393 (нем.)

Дополнены прежние исследования (сообщение I, РЖХим, 1955, 13809) р-ции SO_3 (I) с NH_3 (II). При введении твердой I или р-ра I в нитрометане в жидкий II, а также при р-ции газообразных I и II и при введении смеси N_2 и пара I в водн. р-р II преимущественно образуется $HN(SO_3NH_4)_2$ (III). В меньших кол-вах образуются $(NH_4)_2SO_4$, $O_2S(NH_2)_2$ и $H_2NSO_2ONH_4$ (IV); в последнем случае IV не образуется совсем. Отсутствие изотопного обмена между IV и I доказывает, что III образуется не за счет их соединения. Принято, что III образуется в результате р-ции $NH_2^- + 2SO_3 \rightarrow$ $\rightarrow HN(SO_3)_2^{2-} + H^+$. Наблюденное при р-ции р-ра I в нитрометане с жидким II или при р-ции смеси N_2 и пара I с водн. р-ром III образование $N(SO_2ONH_4)_3$ объяснено р-цией $HN(SO_3)_2^{2-} + SO_3 \rightarrow N(SO_3)_3^{3-} + H^+$. Обсуждены возможные р-ции присоединения и конденсации I и II. И. Р.

61276 К. **Вольфрам: его история, геология, обогащение руды, металлургия, химия, анализ, применение, экономика. Изд. 3-е. Ли, Ван Чжун-юй** (Tungsten: its history, geology, or edressing, metallurgy, chemistry, analysis, applications and economics. 3rd ed. Li K. C., Wang Chung Yu. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1955, 506 p., ill., 5 z 12 sh) (англ.)

61277 Д. **Получение и свойства некоторых гидридов бора в жидком аммиаке. Структура диаммиаката диборана по химическим данным. Шулц** (The preparation and properties of selected boron hydrides in liquid ammonia — chemical evidence for the structure of the diammoniate of diborane. Schultz Donald Raymond. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1718—1719 (англ.)

61278 Д. **Исследование соединений серы с азотом, в частности соединений с большим содержанием хлора. Хёльригль** (Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung hochchlorierter Schwefelverbindungen. Höllriegl Heinrich. Diss., Techn. Hochsch., Wien, 1955, 136 Bl. Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1, 8 (нем.)

61279 Д. **Внутрикомплексные соединения осмия с 2,2'-дипиридилом. Суайнхарт** (Chelate compounds of osmium and 2,2'-bipyridine. Swinehart Bruce Arden. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs., 1955, **15**, № 10, 1719—1720 (англ.)

61280 Д. **Гидротермальный синтез гидрограната, сфена и родственных силикатов. Фрейзер** (The hydrothermal synthesis of hydrogarnet, sphene, and related silicates. Fraser James Allan. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1626—1627 (англ.)

61281 Д. **Взаимодействие галогенидов бора и их молекулярных соединений с азотистыми основаниями. Стел** (The interaction of the boron halides and their addition compounds with nitrogen bases. Stehle Peter Fallon.— Doct. diss., Univ. Purdue, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1730—1731 (англ.)

См. также: Элементы и простые в-ва 60925, 60948, 60949. Строение и св-ва молекул и кристаллов 60797, 60816, 60848—60857, 60865. Кинетика и механизмы неорг. реакций 61061, 61063, 61087, 61099. Комплексные соед. 60723, 60752, 60761, 60762, 60764, 60778, 61190, 61790. Солевые системы 60763. Др. вопр. 61140, 61144, 61176, 61692.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

61282. **Атмосфера и слои, находящиеся над атмосферой. Их физическая и химическая характеристика.** Эчеваррия-Бенгоа (Atmósfera y sobreatmósfera. Caracteristicas fisicas y quimicas. Echevarria Bengoa Joaquin), Rev. aeronáut., 1956, 16, № 182, 21—32 (исп.)

61283. **Вертикальное распределение частиц Ми в тропосфере.** Пендорф (The vertical distribution of Mie particles in the troposphere. Penndorf R.), J. Meteorol., 1955, **11**, № 3, 245—247 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 15259.

61284. **Связь между атмосферным озоном и грозами.** Васси (Relations entre l'ozone atmosphérique et les orages. Vassy Arlette), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 20, 1309—1311 (франц.)

Регистрировалось содержание озона в атмосфере с октября 1953 г. Объемная конц-ия изменяется в пределах от нуля до $7{,}3\cdot10^{-8}$, средние значения $0{,}6\cdot10^{-8}$—$2\cdot10^{-8}$. С мая 1954 г. параллельно с озонными измерениями проводилась регистрация грозовых разрядов с помощью прибора, позволявшего регистрировать до 50% гроз в радиусе 800 *км*. Установлено, что в 82% случаев гроз наблюдалось значительное увеличение конц-ии озона, предшествующее появлению гроз. Среднее опережение для 30 гроз составляет 3 ч. 30 м. Можно предположить, что появление озона связано либо с переносом его к Земле нисходящими движениями воздуха из кучево-дождевых облаков, либо с увеличением электрич. поля вблизи Земли в периоды, предшествующие грозе. Зимние грозы не сопровождаются отмеченным увеличением озона. И. И.

61285. **Определение радиоактивности атмосферы. I. Применение сорбирующей фильтровальной бумаги для определения β-активности.** Баррейра, Ларанжейра (Determinação da radioactividade atmosférica. I. Amostragem sobre papel de filtro com determinação da actividade β. Barreira F., Laranjeira M.), Rev. Fac. ciênc. Univ. Lisboa, 1955, **B4**, № 1—2, 23—46 (порт.; рез. англ.)

По данным анализа 6 проб средняя конц-ия Rn в воздухе $0{,}5$—$2{,}4\cdot10^{-13}$ *кюри/л*. Описана техника определения и дан анализ возможных ошибок. А. Г.

61286. **Радиоуглеродный метод определения возраста.** Бос (Radiocarbon dating. Bose Ajay Kumar), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 6, 289—292 (англ.)

Обзор. Библ. 8 назв. Р. Х.

61287. **Радиоуглеродный возраст в свете стратиграфии и процессы выветривания.** Хант (Radiocarbon dating in the light of stratigraphy and weathering processes. Hunt Charles B.), Scient. Monthly, 1955, **81**, № 5, 240—247 (англ.)

Отмечая большое значение радиоуглеродного метода для стратиграфии и археологии, автор указывает, что занижение возрастных определений по этому методу связано с процессами выветривания почв. Многочисленные факторы (деятельность бактерий, повышение т-ры, присутствие влаги, доступ кислорода, pH среды и др.) способствуют разрушению ископаемых остатков, в результате чего к старым органич. в-вам непрерывно добавляется свежий запас C^{14}. В сухих или холодных районах роль этого процесса сводится к нулю, и применение радиоуглеродного метода дает блестящие результаты. Э. Д.

61288. **Отношение $Ar^{40}:K^{40}$ в слюдах и полевых шпатах некоторых пород.** Уэтерилл, Олдрич, Дейвис (Ar^{40}/K^{40} ratios of feldspars and micas from the same rock. Wetherill G. W., Aldrich L. T., Davis G. L.), Geochim et cosmochim. acta, 1955, 8, № 3, 171—172 (англ.)

Для выяснения вопроса, остается ли постоянным кол-во аргона в минералах, было определено отношение $Ar^{40}:K^{40}$ в 7 образцах слюд и полевых шпатов из пегматитов и гранитов Северной Америки и Южной Африки. Величина Ar^{40} определялась методом изотопного разбавления. Калий анализировался также и методом пламенной фотометрии. Отношение $Ar^{40}:K^{40}$ в полевом шпате 0,0105—0,0862, в слюде 0,0337—0,118. Определение возраста пород другими методами (Rb-Sr, U-Pb, Th-Pb) показывает, что данные для слюд являются более достоверными. Р. Х.

61289. **Определение возраста ископаемых остатков радиоуглеродным методом.** Лабери (La mesure de l'age des fossiles par la méthode du carbone radioactif (C^{14}) naturel. Labeyrie J.), Onde électr., 1955, **35**, № 344, 1084—1093 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 22 назв. Э. Д.

61290. **Определение возраста нескольких галенитов из Мадагаскара.** Безери, Эберхардт, Хаутерманс, Сигнер (Mesures d'âge de quelques galènes de Madagascar. Besairie Henri, Eberhardt Peter, Houtermans Friedrich Georg, Signer Peter), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 317—319 (франц.)

Определен возраст трех галенитов из Мадагаскара свинцовым методом. Возраст одного из них 1750±?0 млн. лет.; возраст двух других галенитов из одного района хорошо совпадает между собой (1110±60 и 1140±70 млн. лет). В целом полученные данные совпадают со стратиграфией. Л. А.

61291. **Результаты и толкование экспериментальных геохимических исследований.** Стшетельский (Wyniki i interpretacja dóswiadczalnych badań geochemicznych. Strzetelski Janusz), Prace Inst. naftow., 1955, **A**, № 40, 9—20 (польск.; рез. рус., англ., франц.)

Рассмотрены результаты геохим. исследований на двух территориях Польши, расположенных в разных геологич. районах: первый — известный в отношении залежей нефти (северная граница Карпатской депрессии), второй — неизвестный (на границе Надниданской и Лодзинской мульд). В результате исследований установлена связь между залежами и геохим. показателями на земной поверхности. Показатели делятся на прямые и косвенные. Прямые показатели: а) битуминозность; б) газы и газообразные углеводороды, растворенные в поверхностных водах, свободные и адсорбированные породами; в) естественная радиоактивность. Косвенные показатели: а) гидрохим. съемка, б) вторичная минерализация и др. Полученные значения для битуминозности, содержания газов и радиоактивности в области геохим. аномалий и фона дали возможность определить величины коэфф. по каждому показателю (K=аномалия/фон), которые характеризуют наличие аномалий и вероятность нефтеносности района. Н. Л.

61292. **Графический метод оценки смесей минерального сырья.** Дюрович (Grafická metóda hodnotenia zmesí nerąstných surovín. Ďurovič Slavomil), Geol. práce. SAV, Zpràvy, 1954, 1, 165—171 (словац.)

61293. **Геохимическое изучение бора 10. Геохимическое изучение бора в золе растений.** Муто (ホウ素の地球化學的研究．第10報．植物灰分中のホウ素の地球化學的考察．その5．武藤覺），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1028—1030 (япон.)

Определено содержание B в золе растений. К 0,5 *г* золы добавлялись 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и две капли 30% H_2O_2, смесь отгонялась. Дистиллат Фута собирали в 0,1 н. NaOH и титровали по методу Фута. Связанного в золе растений B в 10 раз больше, чем в земной коре. Сообщение 9 см. РЖХим, 1956, 9656. Л. К.

61294. Два способа визуальной оценки спектрограмм при количественном спектральном анализе минералов. Хегеман, Костыра (Zwei Verfahren zur visuellen Auswertung bei der quantitativen spektrographischen Mineralanalyse. Hegemann Fr., Kostyra H.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 7, 319—325 (нем.)

61295. Обзор новых видов минералов. Гиймен, Перменжа (Revue des espèces minérales nouvelles. Guillemin C., Permingeat F.). Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 10-12, 608—618 (франц.)

Обзор. Библ. 11 назв. Л. А.

61296. Сообщение подкомиссии по номенклатуре глинистых минералов. Браун (Report of the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals. Brown G.), Clay Minerals Bull., 1955, **2**, № 13, 294—302 (англ.)

Дана классификация глинистых минералов по генетич. и физ.-хим. свойствам. А. Г.

61297. Новая разновидность монтмориллонита — эунисит, найденный в районе Серра-ди-Ботукату. Пайва-Нетту («Eunicita» — nova variedade de montmorilonoide encontrada nos meláfiros decompostos da Serra de Botucatu. Paiva Netto J. E. de), Engenharia, miner e metalurgia, 1955, **22**, № 128, 99 (порт.)

Приводится хим. анализ 2 образцов эунисита в%: SiO_2 42,0, Al_2O_3 18,5—23,2, Fe_2O_3 7; 1—10,1, FeO 0,28—0,40, K_2O 0,21, Na_2O 0,31—0,35, MgO 2,8—3,4, CaO 0,20—0,25, TiO_2 0,1—0,2, P_2O_5 0,03—0,07, H_2O^- 15,5—12,5, H_2O^+ 10,6—10,5, MnO следы. М. Я.

61298. Изотопный состав кислорода никопольских пиролюзитов, манганитов и псиломеланов. Передериев В. А., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 221—225

10 образцов минералов измельчались и прокаливались до полного удаления воды, восстанавливались водородом и подвергались денсиметрич. анализу (флотационный метод). Пиролюзиты (I), манганиты (II) и псиломеланы (III) по сравнению с речной водой имеют некоторый избыток O^{18}: в I до + 3,6 γ, II до +2,8 γ, III до + 3,3 γ. Содержание O^{18} увеличивается с уменьшением Mn^{2+} в минерале. Шахтные образцы имеют O^{18} меньше, чем образцы, взятые на поверхности. Для ядер и внешних концентров конкреций данные, примерно, одинаковы. Р. Х.

61299. Никельсодержащий кальцит из Подольска. Лебедев Л. М., Степанов В. И., Тр. минералог. музея АН СССР, 1955, вып. 7 158—161

Авторами наблюдался в известняковых карьерах Подольского, Рузского и Верейского р-нов Московской области зеленовато-желтый Ni-содержащий кальцит, впервые открытый А. Е. Ферсманом. Хим. состав (в %): Al_2O_3 следы, CaO 56,28, NiO 0,10, CO_2 42,00, SO_3 1,93; Si, FeO и Mn не обнаружены. Спектральный анализ показал также средние линии Sr, слабые линии Si, Fe, Mn, Na, Zr, Hf, Y, Yb, Zn и следы линий Ti, Cu, Bi. В трех разноцветных аллофанах и пиролюзите, ассоциирующих с кальцитом, спектральный анализ открыл: Ca, Be, Ni, Mg, Y, Cu, Zn, Nb, Ga, Mn, Ti, La, Co, P, Fe, Ba, Si, Al, Na, Sr и Tl. Предполагается, что Ni присутствует в кальците в качестве механич. примеси основного карбоната. М. К.

61300. Черный хризотил-асбест из Баженовского месторождения на Урале. Вертушков Г. Н., Ярош П. Я., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 907—910

Химический состав черного асбеста (в %): MgO 41,98, CaO 0,12, MnO 0,08, FeO 0,39, Fe_2O_3 1,07, Al_2O_3 0,28, SiO_2 41,22. При обработке этого асбеста разными окислителями (H_2O_2, HNO_3 и др.) происходили изменения черной окраски с разными переходами от черного до белого. Черный цвет описываемого асбеста может быть отнесен за счет Fe (2+). М. К.

61301. Изоморфный ряд пектолит-шизолит-серандит. Шаллер (The pectolite-schizolite-serandite series. Schaller Waldemar T.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11—12, 1022—1031 (англ.)

Установлена изоструктурная связь между тремя минералами: пектолитом ($4\,CaO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$), серандитом ($4MnO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$) и шизолитом ($4\,(Ca, Mn)O \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$). Первые два из них являются крайними членами одного изоморфного ряда (аналогичного ряду кальцит-родохрозит). Шизолит, занимающий промежуточное положение, является по существу марганцевым пектолитом и не может в дальнейшем рассматриваться как самостоятельный минер. вид. Приводятся порошковые рентгенограммы названных минералов, 10 хим. анализов, опубликованных в разное время, и вариационная диаграмма зависимости уд. веса и показателя преломления от хим. состава. Г. В.

61302. Марипозит из Белвади, штат Майсур (Индия). Чакрапани-Найду, Мохамед-Хан (Mariposite from Belvadi, Mysore State. Chakrapani Naidu M. G., Mohamed Khan A.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A 42**, № 3, 153—157 (англ.)

В зеленых кварцитах, приуроченных к массивам гранитов и гнейсов к северо-западу от Белвади, присутствует зеленый слюдистый минерал — марипозит, очень сходный по внешнему виду с фукситом. Хим. состав (в %): SiO_2 54,10; Al_2O_3 25,51; Fe_2O_3 0,62; Cr_2O_3 0,98; FeO 1,01; MgO 3,18; CaO следы; Na_2O следы; K_2O 9,65; H_2O 4,54; сумма 99,59. Кристаллохим. ф-ла: $2\,[(K, Na, Ca)_{1,63}\,(Al, Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr)_{4,01}\,(Al_{0,85}\,Si_{7,15})\text{-}O_{20,01}\,(OH)_{3,99}$. Полученные данные сравниваются с результатами анализов марипозитов и фукситов. Г. В.

61303. Стильпномелан из метаморфического комплекса Верховцевской магнитной аномалии. Макухина Г. О. (Стильпномелан з метаморфічного комплексу Верхівцевської магнітної аномалії. Макухіна Г. О.), Геологічний ж., 1955, **15**, № 4, 76—81 (укр.)

Описание ферристильпномелана из железисто-кремневых роговиков Кривого Рога. Парагенетич. ассоциация: кварц, магнетит, амфибол, тюрингит и стильпномелан. Хим. состав (в %): SiO_2 44,31; TiO_2 0,27; Al_2O_3 6,38; Fe_2O_3 7,56; FeO 27,82; MnO 0.31; MgO 3,42; CaO 0,14; Na_2O 0,10; K_2O 1,48; H_2O^+ 6,89; H_2O^- 1,31; сумма 99,99. Кристаллохим. ф-ла: $(K_{0,16}\,Na_{0,02}\,Ca_{0,02})_{0,20}\,(Fe^{2+}_{2,01}\text{-}Mg_{0,44}\,Mn_{0,02})_{2,47}\,(Fe^{3+}_{0,49}\,Al_{0,50})_{0.99}\,(OH)_4\,[Al_{0,15}\,Ti_{0,02}\text{-}Si_{3,83}\,O_{10}] \cdot 0,36\,H_2O$. Получена кривая обезвоживания и произведен рентгеноструктурный анализ. Полученные данные сопоставлены с существующими анализами. Г. В.

61304. Аллюодит. Фишер (Alluaudite. Fisher D. Jerome), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 1100—1109 (англ.)

Аллюодит (Damour A. A., Ann. Mines, 1848, **13**, 341) обнаружен в 1942 г. в пегматитах Блэк-Хилс в районе Прингл, штат Южная Дакота, в виде желваков на стенках туннеля. Произведены оптич. измерения и выполнены анализы: рентгеноструктурный, термич., хим. и спектральный. Хим. состав минерала (в %): K_2O 0,02; Na_2O 4,4; CaO 4,04; MgO 0,40; FeO 1,61;

MnO 12,9; Fe_2O_3 30,9; P_2O_5 43,±; H_2O^+ 1,9; H_2O^- 0,05; нерастворимый остаток 1,12, сумма 100, 34±. Спектральный анализ открыл незначительные кол-ва Al, Ti и Cu; Li не обнаружен. Г. В.

61305. **Об окраске цинковой обманки. Ясинская А. А.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 293—295

Исследования автора дают дополнительный материал о роли железа как основного хромофора в сфалерите. 3—5% содержания Fe соответствуют темнокоричневой окраске минерала, а 10—15% — черной и темносерой. Пятнистая окраска обусловлена неравномерным распределением красящих примесей. Получены кривые спектрального поглощения и выполнен хим. анализ 3 образцов сфалерита: из Хемница (светлозеленый), Капника (желтый) и Кузнечихи (медово-желтый). Хим. состав (в %) соответственно: Zn 65, 71; 65,44; 64,62; Fe 0,34; 2,13; 2,53; Cd 0,40; 0,20; 0,15; Mn — ; следы; следы; S 33,55; 32,23; 32,70. Изменение окраски не влияет на характер спектральных кривых. Г. В.

61306. **К вопросу о минералогическом составе обожженных смесей $nSiO_2 : mAl_2O_3 : 2n+mCaO$. Рагозина Т. А.,** Докл. АН УзССР, 1956, № 1, 21—24 (рез. узб.)

Установлена зависимость минералообразования от т-ры, степени насыщения известью и присутствия фтористого кальция при обжиге смеси $nSiO_2 : mAl_2O_3 : 2n+mCaO$. Оптимальными условиями обжига для наибольшего образования моноалюмината Ca и наименьшего образования геленита являются т-ра 1200° и степень насыщения в пределах 94—100%. CaF_2 при 1250—1350° ведет к уменьшению кол-ва трехкальциевого алюмината и геленита, а при 1200° обеспечивает полное связывание извести. В статье приводится 24 рациональных минералогич. анализа обожженных смесей. Г. В.

61307. **Минералогия и петрология карбонатита в районе Луклекоп (восточный Трансвааль). Расселл, Химстра, Груневелд** (The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolekop, eastern Transvaal. Russell H. D., Hiemstra S. A., Groeneveld D.), Trans. and Proc. Geol. Soc., S. Africa, 1954, 57, 197—208 (англ.)

Карбонатит образует ядро и самостоятельные жилы в вертикальном интрузивном теле, прорывающем архейские граниты. Отдельные зоны интрузива располагаются в следующем порядке: шонкинит, пироксенит, пироксено-вермикулито-оливиновый пегматоид, магнетито-оливино-апатитовая порода и карбонатит. Последний включает интересную ассоциацию минералов: апатит, бадделеит, кальцит, доломит, хондродит, оливин, биотит, флогопит, халькопирит, борнит, халькозин, пентландит, валлериит, магнетит, ильменит, шпинель и урановый торианит. Хим. состав магнетита (в %): MgO 2,53; TiO_2 0,54; FeO 23,49; Fe_2O_3 73,40; NiO 0,01; V_2O_5 0,55; сумма 100, 52. Колич. спектральный анализ дополнительно открыл алюминий (0,75% Al_2O_3). Хим. состав внешней и внутренней частей образца уранового торианита (соответственно): U_3O_8 16,6; 25,70; ThO_2 59,9; 51,80; PbO_2 10,3; 11,54 (Pb); TR 4,6; 3,82. Спектроскопич. состав апатита: $n \cdot 10^{-2}$ Sr, Ba, Na, Mn и Si, следы Ti, K и Ni. Спектроскопич. состав хондродита: Mg, Si и F — основные компоненты; Ca, Fe и Al — примеси. Колич. спектральным анализом определен состав 7 образцов карбонатов (в %): MgO 3,2—8,0; SrO 0,3—0,6; BaO 0,01—0,05; FeO ~2%. По литературным данным, в минералах карбонатита дополнительно присутствуют: Rb, Li, Cr, Co, Zr, La, Y, Cu и V. Изотопный состав свинца из торианита: Pb^{204} 0,3; Pb^{206} 100; Pb^{207} 12,8; Pb^{208} 59,0. Вычисленный возраст составляет 1100—2000 млн. лет. Предполагается, что названный комплекс пород образовался в результате взаимодействия карбонатитовой магмы с гранитами. Г. В.

61308. **Железо-магнезиально-кальциевый метасоматоз в архее Алданского щита и некоторые вопросы «основного фронта». Судовиков Н. Г.** Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, № 1, 29—49

В северо-западной части Алданского щита произведено подробное геологич. изучение процессов базификации в архейских метаморфич. породах. Данные хим. анализов фиксируют привнос Fe, Mg, Ca и вынос Si, Al, Na и K. Разбирается механизм миграции этих элементов в связи с проблемой «основного фронта» — подвижной зоны регионального масштаба, в пределах которой отлагаются в-ва, выносимые из зоны гранитизации. Поскольку названный метасоматоз развивался относительно выше зоны гранитизации, то миграция Fe, Mg и Ca осуществлялась снизу вверх. Присутствие магнетита указывает на возможность образования рудных конц-ий. Автор рассматривает базификацию как процесс, полностью противоположный процессу гранитизации, но генетически несомненно с ним связанный. Г. В.

61309. **Минералогия ураноносных пегматитов Лак Ля Ронж, Саскачеван (Канада). Форд** (Mineralogy of a uraninite-bearing pegmatite, Lac La Range, Saskatchewan. Ford Robert B.), Econ. Geol., 1955, **50**, № 2, 196—205 (англ.)

Зональные пегматитовые тела расположены в породах архейского возраста. Уранинит связан преимущественно с боковой зоной, где ассоциирует с кварцем, пертитом, плагиоклазом и биотитом. Отмечены две стадии выделения уранинита: 1) одновременно с образованием массивной пертитовой боковой зоны и 2) с более поздним выполнением трещин в аплитовую фазу. Парагенезис минералов указывает на богатство остаточных р-ров калием, галоидами и на общий щел. характер. Л. Т.

61310. **Геохимическое изучение пегматитовых минералов. 3. Слюды в пегматитах Яманоо (город Макабэ, уезд Макабэ, префектура Ибараки). 4. Гранаты в пегматитах Яманоо. Симода** (ペグマタイト産鑛物に關する地球化學的研究. その 3. 茨城縣眞壁郡眞壁町山ノ尾ペグマタイト産雲母について. その 4. 茨城縣眞壁郡眞壁町山ノ尾ペグマタイト産柘榴石について. 下田信男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 11, 1248—1253 (япон.)

Изучена связь между временем кристаллизации и хим. составом биотита, мусковита и граната в пегматитовых жилах Яманоо. Установлено, что в ходе процесса происходит конц-ия Si, Fe^{3+}, Mn, Li, K, а содержание Mg, Fe^{2+} и OH уменьшается. Эти данные были использованы для определения относительного возраста гранатов. Приводится хим. состав: 3 образцов мусковита, 2 образцов биотита и 3 образцов граната. Кол-во B_2O_3 в мусковите $6—26 \cdot 10^{-3}$, биотите $3 \cdot 10^{-4}$ %; Ga в мусковите $2,6—3 \cdot 10^{-2}$, биотите $2,6 \cdot 10^{-2}$, гранате $1 \cdot 10^{-3}$ %, V обнаружен только в одном из биотитов ($1 \cdot 10^{-3}$ %). Установлена прямая связь между содержанием Ga и суммой $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Исправление к части III см. Нихон кагаку дзасси, 1955, **76**, № 12, 1416. Часть II РЖХим, 1956, 12690. Л. Л.

61311. **К минералогии пироксенсодержащих пегматитовых жил Порожечной вараки. Лебедев В. И.,** Уч. зап. ЛГУ, 1955, № 188, 73—90

Пегматитовые жилы Порожечной вараки в Северной Карелии характерны тем, что помимо кварца и полевых шпатов они содержат значительное кол-во пироксена (диопсида). Вмещающие породы: габбронориты, превращенные в пироксеновые амфиболиты. Диопсид развивается главным образом вдоль зальбан-

7*

дов и по контактам с ксенолитами. Крупные кристаллы его, как правило, амфиболизированы, в отличие от мелких, которые, будучи включенными в зернах кварца и полевых шпатов, сохранили свой первоначальный облик. В процессе амфиболизации диопсид заместился обыкновенной роговой обманкой и кальцитом. Из сравнения хим. анализов диопсида и роговой обманки следует, что ряд элементов (H, Na, K, Ti) привносился, частично привносились Al и Fe, выносился Ca (с образованием кальцита), Mg/Si = const, но удельное их значение упало. Серицитизация плагиоклаза указывает на привнос K_2O и H_2O, источником которых, вероятно, являются мигматиты; Al высвобождался при изменении плагиоклазов; Fe и Ti извлекались из вмещающихся габбро-норитов при последовательном превращении титан-авгита в диопсид и ильменит, а затем части ильменита в сфен. При этом часть Fe и Ti пошла, помимо сфена, в амфиболит, а часть Ca, помимо карбонатов,— в сфен. В статье приводятся хим. анализы 2 образцов диопсида и 2 образцов роговых обманок и геохим. диаграммы. Р. А.

61312. Об образовании пирофиллита при гидротермальном изменении гранодиоритов. Копченова Е. В., Скворцова К. В. В сб. Исследование минеральн. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1955, 124—133

Зона гидротермального изменения гранодиоритов вблизи кварцево-сульфидных жил безымянного месторождения представлена несколькими последовательными стадиями изменения пород вкрест простирания этих жил: 1) начальная стадия —замещение роговой обманки и биотита агрегатом хлорита, карбоната, кварца и мусковита, 2) замещение K-полевого шпата альбитом, 3) переотложение хлорита и карбоната в виде тонких прожилков и замещение полевых шпатов кварц-серицитовым агрегатом, 4) заключительная стадия — образование кварц-пирофиллитовой породы. Наличие пирофиллита в породе подтверждается рентгеноструктурными, термич. и хим. анализами. Приводится ряд диаграмм, отображающих последовательность изменения пород, которая характеризует особенности миграции компонентов в зоне гидротермального изменения гранодиорита. Наиболее подвижными являются: Na, затем K, Ca, Mg, Fe, Si и в меньшей степени Al. Так как образование пирофиллита и серицита протекает при различных физ.-хим. условиях, то правильная диагностика этих минералов может указать на природу гидротермальных р-ров и подсказать условия образования изучаемого месторождения. Присутствие пирофиллита в измененных гранитоидах указывает на кислый характер гидротермальных р-ров. Н. С.

61313. Петрографическое изучение образцов пород из берегового района между Торквеем и Эйрейской бухтой в Виктории. Главер (Petrographical study of rock samples from the coastal section between Torquay and Airey's inlet, Victoria, Glover J. E.), Proc. Roy. Soc. Victoria, 1955, **67**, № 1, 149—164 (англ.)

Среди описанных 25 образцов осадочных пород присутствует ярозит со следующим хим. составом (в %): SiO_2 23,9, Fe_2O_3 16,5, Al_2O_3 6,2, CaO 0,9, H_2O 23,8, Na_2O 5,1, SO_3 21,1, сумма 97,5; K_2O не обнаружен. Г. В.

61314. Исследование глин Восточной Словакии. Радзо (Výskum ílov východného Slovenska. Radzo Vendelín), Geol. práce, 1954, № 37, 66—107 (словац., рез. русс., нем.)

Современными методами (хим., термич., дегидратационным, рентгенометрич., электронномикроскопич. и технологич.) изучены бентонитовые глины из двух месторождений—Свиница и Кузмице (в районе г. Кошице). Свиницкая глина образует линзу в песчанисто-мергелистых и туффитовых отложениях тортона. Состав: Ca-монтмориллонит и кварц, в основном, в колл. форме. Соотношение между окислами: 0,10 MgO · 0,17 CaO · Al_2O_3 · 6,81SiO_2 · 4,91 H_2O. Кузмицкая глина образует несколько линз в песчанисто-мергелистых и туффитовых породах, содержащих лигнит, предположительно сарматского возраста. Состав: Ca-монтмориллонит и β-кристобалит. В обоих случаях монтмориллонит образовался при разрушении вулканич. пепла, из которого в свое время возникли андезитовые туффы и туффиты. Благодаря основному составу полевошпатового материала, содержащегося в пепле, произошло насыщение монтмориллонита кальцием. Избыток кремнезема осадился в виде кварца. β-кристобалит сохранился в первоначальном виде. Значительное кол-во щелочей делает свиницкую глину мало огнеупорной. Г. В.

61315. Минералогический состав аргиллитов Донбасса. Нырков А. А., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3-4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 315—325

На основании термич., хим., рентгенографич., минералогич. и др. методов исследования (>60 образцов) выяснено, что главными породообразующими минералами аргиллитов являются гидрослюды, остальные глинистые минералы присутствуют в подчиненном кол-ве. Гидрослюды являются промежуточным продуктом между слюдами и каолинитом (отдельные этапы разложения слюд). Считая, что в процессе разложения K частично или полностью может быть замещен водой, намечается ряд постепенных переходов замены K (от 0 до 100%). В связи с этим гидрослюды можно разделить по номерам, где указан процент замещения щелочи гидрооксонием. Отмечена зависимость от фациальной принадлежности глинистой породы: для аргиллитов морского образования характерны гидрослюды с преобладанием Na, № 5—45, для континентальных или болотных фаций — с преобладанием K, № 50—80. Л. Ф.

61316. Цементация симпсонских и сантпитерских песчаников в районах Оклахомы, Арканзаса и Миссури. Хилд (Cementation of Simpson and St. Peter sandstones in parts of Oklahoma, Arkansas, and Missouri. Heald Milton T.), J. Geol., 1956, **64**, 1, № 16—30 (англ.)

Цементом для песчаников служит кварц и карбонатный материал, встречающийся в основном в районах нарушений. Наблюдается замещение глины и частично кварца карбонатами. Вторичный кварц в песчаниках произошел за счет процессов растворения под давлением первичного кремнезема. Л. Ф.

61317. Исследования минералогического состава глин методом окрашивания. Вайвал, Упит (Pēt jūmi par mālu mineralogiskā sastāva noteikšanu ar krāsošanas metodi. Vaivads A., Upite A.), Latvijas PSR zinātņu akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 2, 127—134 (латыш., рез русс.)

61318. Изучение комплекса поглощенных катионов и водорастворимых солей аргиллитов аалена-байоса северо-восточного Азербайджана как указание фациальной обстановки. Халифа-Заде Ч. М., Докл. АН АзербССР, 1955, **11**, № 12, 839—843 (рез. азерб.)

Определялся поглощенный комплекс глин обработкой 0,5 н. NH_4Cl после удаления дистилл. водой водорастворимых солей. Установлено содержание (в *мг/экв* на 100 *г* породы): общая сумма поглощенного комплекса не превышает 15—16; Mg^{2+} 0,78—4,48; $Na^+ + K^+$ 0,2; Ca^{2+} 5,46—17,44, редко 1,8—2,8; повышенное содержание поглощенного Ca^{2+} объясняется разложением захороненных органич. в-в; отношение $(Na^+ + K^+)/(Ca^{2+}+$

$+ Mg^{2+}$) в среднем $< 0{,}02$ говорит о прибрежных условиях осадконакопления. Л. Ф.

61319. Физико-химические особенности лёссов и глин некоторых месторождений Киргизии. Шатемиров К. Ш., 1-я науч. сессия АН КиргССР, Фрунзе, 1955, 127—141

Определен хим. состав лёссов и глин различных месторождений Киргизии. Кол-во SiO_2 (в %) колеблется в пределах 47,29—57,76, Al_2O_3 11,10—34,48, Fe_2O_3 0,84—8,54, MnO 0,23—0,67, CaO 2,37—13,32. В водорастворимом комплексе установлены следующие главные компоненты: Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, (NaCl), а в незасоленных и слабозасоленных породах, кроме перечисленных, также $Ca(HCO_3)_2$. М. К.

61320. Аутигенный турмалин в кайнозойских молассах Северной Ферганы. Ветрунов Л. Н., Докл. АН ТаджССР, 1955, **14**, 29—30

В цементе песчаника из верхней части Сумсарского разреза обнаружены небольшие сростки зеленых и бесцветных кристаллов турмалина. Состав песчаника: кварц, полевой шпат, обломки кислых эффузивных пород; в подчиненном кол-ве: эпидот, сфен, рудные минералы и слюды; цемент представлен карбонатом, анальцимом и турмалином. Последний образовался после анальцима в результате миграции борных соединений в условиях пустынно-континентального пояса. Отмечено замещение турмалином хлоритизированного биотита. Г. В.

61321. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбоновых пород. Логвиненко Н. В., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 889—892

Минералообразование при эпигенезе и начальном метаморфизме карбоновых пород Донбасса происходило при повышенной т-ре и давлении, в присутствии воды с привносом и выносом в-ва. Это подтверждается замещением кальцита железистым доломитом и анкеритом (грунтовые р-ры вносили Mg и Fe), замещением сидерита брейнеритом и анкеритом (привнос Mg и Ca, вынос Fe) и др. Парагенезис минералов при эпигенезе и начальном метаморфизме позволяет также наметить следующий ряд дифференциальной подвижности компонентов: CO_2, H_2O, K_2O, CaO, MgO, FeO, SiO_2, TiO_2. М. К.

61322. Случаи образования глауконита в континентальных условиях. Дядченко М. Г., Хатунцева А. Я., Зап. Всес. минерал. о-ва, 1956, **85**, № 1, 49—57

Гипергенный глауконит по сравнению с морским содержит (в %): пониженное содержание SiO_2 (47,0) и Al_2O_3 (6,2—6,8); повышенное Fe_2O_3 (21,4—21,8), FeO (3,02—3,16), K_2O (6,54—7,25). В слабокислительной среде грунтовых вод происходил процесс гидролиза минералов изверженных пород и образования золей кремнекислоты, коллоидных глинистых и железистых продуктов. В результате коагуляции положительных золей $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ с отрицательной SiO_2 при участии биогенных факторов образовались сложные коагели, которые сорбировали катионы K^+, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} и др. Выпадение из р-ра сложного коагеля, по составу отвечающего глаукониту, происходило в определенных условиях в зависимости от pH, кислородного потенциала и продуктов разложения органич. в-в. Л. Ф.

61323. О скорости развития карста в гипсах. Скворцов Г. Г. В сб.: Вопр. изучения подзем. вод и инж.-геол. процессов. М., АН СССР, 1955, 173—176

Изучалась скорость развития гипсового карста при воздействии слабо минерализованных HCO_3 — Ca вод при затрудненном поверхностном стоке на примере участка речной долины в Башкирии. С 1916 по 1946 г. зарегистрировано образование воронок общим объемом 8443,6 $м^3$, предполагаемая скорость в среднем 300 $м^3$/*год*. Исследование хим. состава воды показало колебание минерализации от 0,3—0,5 *г/л* для источников из некарствующих пород до 1,5 *г/л* для воды, прошедшей по гипсам. Величина выноса растворенной породы по наблюдениям за источниками составляет примерно 350 $м^3$ гипса в год. Относительная скорость развития карста при объеме карствующего массива в 18 млн. $м^3$ равна 1,67% за тысячелетие. Л. Ф.

61324. О давлениях при гидратации ангидрита и алебастра. Саор (Sur les efforts exercés par le plâtre et l'anhydrite au cours de leur hydratation. Sahores Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 223—225 (франц.)

61325. Ломонтитовый и леонгардитовый цемент в миоценовом песчанике из скважины в долине Сан-Хоакин, Калифорния. Кейли, Хансон (Laumontite and leonhardite cement in miocene sandstone from a well in San Joaquin Valley, California. Kaley M. E., Hanson R. F.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9—10, 923—925 (англ.)

Результаты оптич. и рентгеноструктурного изучения двух минералов из группы цеолитов, обнаруженных в полевошпатовом песчанике: ломонтита и продукта его дегидратации — леонгардита. Г. В.

61326. О некоторых богатых бором осадочно-метаморфических фациях. Сердюченко Д. П., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 823—826

На основе личных наблюдений и литературных данных автор установил широкое развитие в архейских и протерозойских толщах богатых бором пород, образовавшихся за счет морских бороносных осадков. При метаморфизме этих пород бораты либо перекристаллизовывались, либо частично или полностью разлагались с выделением дисперсного магнетита и магнезиальных гидрокарбонатов. Этим вторичным преобразованиям бора способствовала его повышенная реакционная способность и хим. подвижность. М. К.

61327. Возрастное отношение между карнотитом и некоторыми ископаемыми из формации Моррисон в штате Юта. Пейн, Сефф (Age relation between carnotite and certain fossils from the Morrison formation of Utah. Paine William R., Seff Philip), Econ Geol., 1955, **50**, № 6, 652 (англ.)

Сообщаются результаты петрографич. и радиометрич. изучения двух окаменелых остатков: кости динозавра и фрагмента ствола дерева. Образцы покрыты инкрустациями из кристаллов кварца с карнотитом ($K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$). В процессе циркуляции водн. р-ров органич. в-во полностью заместилось кремнеземом с рассеянными в нем мелкими кристалликами пирита органогенного происхождения. В трещинах, образовавшихся под тяжестью покрывающих осадков, автор обнаружил кварц с карнотитом, что позволило установить время образования последнего: значительно позже процесса окремнения. Г. В.

61328. О «такаси-кодзо», обнаруженных в деревне Бэссё префектуры Сига. Канэмацу (滋賀縣別所產の高師小僧について．兼松四郎)，岩石 礦物 礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37**, № 3, 117—121 (япон.)

Так называемые «такаси-кодзо» — полые цилиндрич. образования (трубки) с твердой наружной оболочкой из соединений железа, толщиной до 7—15 *см* и длиной до 1 *м* и более — обнаружены в отложениях песка и глины на глубине ~ 25 *м*. Присутствие остатков диатомей указывает на озерные или болотные условия образования. Хим. состав «такаси-кодзо» (в %) H_2O 7,75, SiO_2 47,1, Fe_2O_3 23,37, Al_2O_3 12,68, CaO 0,66. Состав заполняющей породы: H_2O 4,23, SiO_2 63,95, Fe_2O_3 5,0, Al_2O_3 17,25, CaO 0,64. Образование трубок автор объясняет осаждением Fe^{2+} на перегнив-

ших камышах в результате восстановления Fe^{3+} сернистыми соединениями. Л. Л.

61329. Явления конвергенции при минералообразовании некоторых немецких осадочных железных руд. Хардер (Konvergenzerscheinungen der Mineralbildung einiger sedimentärer deutscher Eisenerze. Harder Hermann), Geol. Rundschau, 1955, **43**, № 2, 515—518 (нем.)

Рассмотрены вопросы образования железных руд из золей Fe^{3+} и р-ров Fe^{2+}. Для первых характерно обогащение Si и Al, для вторых — Mn. А. Г.

61330. О химической дифференциации элементов в осадочных рудных месторождениях. Кротов Б. П., Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 2, 113—114

Автор разделяет точку зрения Б. Б. Полынова, А. Е. Ферсмана и др. о том, что при выветривании имеется определенная последовательность перехода элементов в р-р, зависящая от климата и условий среды. Выветривание, называемое латеритным, протекает в щел. среде и характеризуется последовательным переходом в р-р K, Na, Mg, Ca, Si и накоплением в коре Fe, Al, Mn и Ti. Выветривание же, называемое подзолистым, протекает в кислой среде при влажном климате (умеренно холодном и умеренно жарком) и характеризуется последовательным выносом K и Na, Ca и Mg, затем Fe, Al, Ti и Mn и накоплением на поверхности кремнезема или так называемого подзола. Эти положения впервые учтены автором при изучении осадочных рудных месторождений. М. К.

61331. Изменение физико-химических свойств торфа при выветривании. Бахман В. И., Прокофьева Е. Ф., В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР, М., Медгиз, 1955, 266—271

Различные сорта природного торфа — кислый железистый, сероводородный, сульфатно-кальциевый и пресный — применяются для лечебных целей. Наилучшими лечебными свойствами обладает хорошо разложившийся торф с высокой влагоемкостью, набухаемостью и теплоемкостью, но низкой теплопроводностью. На практике применяют способ искусств. выветривания на воздухе в течение нескольких месяцев. Авторами установлено, что при выветривании торф изменяет некоторые свои свойства: пластичность, вязкость, коллоидальность и др., теряя при этом свою бальнеологическую ценность. Т. Г.

61332. О современных проблемах геохимии нефти. Янак (K současným otázkám naftové geochemie. Janák Jaroslav), Vesmír, 1956, **35**, № 2, 42—43 (чеш.)

Обзор современного состояния геохимии нефти и применения ее методов при поисках нефтяных месторождений. Указывается на ограниченность развития геохимии нефти — она не стала теоретич. разделом геохимии, а представляет собой лишь прикладную ее отрасль. В. С.

61333. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Горьковского Поволжья. Толстихина М. М., Сб. науч.-техн. информ. М-во геологии и охраны недр, 1955, № 1, 10—11

В отношении нефтегазоносности благоприятны нижнепалеозойские отложения, приуроченные к зонам сочленения древних выступов и впадин фундамента (Воронежское поднятие и Прикаспийская впадина, Татарский свод и Мелекесская впадина); девонские отложения склонов древнего Волго-Камского выступа, обращенные в сторону Предуральского прогиба и Прикаспийской впадины; каменноугольные отложения восточной части территории (р-н Ульяновска). Л. Ф.

61334. Радиоактивность вод некоторых источников Котере и Люз Сент Совер (Верхние Пиренеи). Лепап, Жезлен (Radioactivité de quelques eaux des sources de Cauterets et de Luz-Saint-Sauveur (Hautes-Pyrénées). Lepape A., Geslin M.), Ann. Inst. hydrol et climatol., 1954, **25**, № 76—77, 27—33 (франц.)

Произведено определение Ra и MsTh в водах источников Котере. Отобранная на анализ вода от 30 до 60 *л* подкислялась и упаривалась до 1 *л*. Ra и MsTh осаждалась вместе с $BaSO_4$, осадок сплавлялся со смесью $K_2CO_3 + Na_2CO_3$, сплав выщелачивался горячей водой, отфильтровывался, осадок растворялся в HCl, р-р разбавлялся до 1800 *мл*; Ra и MsTh определялись эманационным методом по Rn и Th в измерительном аппарате Шевено и Лаборд. Содержание Ra колеблется от $0{,}42 \cdot 10^{-12}$—$1{,}3 \cdot 10^{-12}$ *г/кг* (воды MsTh в водах различных источников почти полностью отсутствует). Л. К.

61335. О содержании урана в термальных водах на юге Вогезов. Жюрен (Sur la teneur en uranium d'eaux thermales du Sud des Vosges. Jurain Georges), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 21, 1482—1485 (франц.)

На юге Вогезов в области Бен-ле-Бен в кварцевой жиле у трещины, служащей местом выхода термального источника, была обнаружена легкая радиоактивность (25 имп/ сек). В пироморфите, рядом с кварцевой жилой, было установлено значительное содержание U ($67 \pm 6{,}7$ *мг/кг*). Это побудило автора к определению U в термальных и холодных водах области Бен-ле-Бен. Среднее содержание U в термальных водах составляет $\sim 7 \pm 0{,}7$ γ/*л*, в холодных 3,5 γ/*л*. Приводится для сравнения величина содержания U в термальных источниках Центральной Европы (от 2 до 48 γ/*л* U). Автор указывает на возможную связь термальных источников Франценсбада, Карловых Вар, Прозауэра со знаменитым урановым месторождением Иоахимсталя и высказывает гипотезу о возможности существования месторождения U в области Бен-ле-Бен на глубине. В. К.

61336. Радиоактивность теплых минеральных вод курорта Геркулане. Ионеску (Radioactivitatea apelor minerale termale din staţiunea Herculane. Ionescu C. A.), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Romîne. Sec. mat. şi fiz., 1955, **7**, № 4, 1163—1169 (рум.; рез. русс., франц.)

В 9 минер. источниках (МИ) Геркулане определялась радиоактивность (Р), почти не меняющаяся на протяжении многих лет (1914—1954) МИ термальны (24—55,5°), Р 0,22—6,08 *мкюри/л*. Последние исследования велись также и на месте потребления (бассейн, ванна). Установлено, что в промежуточных резервуарах теряется эманация (от 1,38 до 0,03—0,62 *мкюри/л*) и т-ра (с 49,5 до 32—42°). М. Г.

61337. Реакция окисления Fe^{2+} в природных водах. Окура, Гото (天然水中の第一鉄イオンの酸化反應について. 大藏武. 後藤克巳), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 239—241 (япон.)

Скорость окисления Fe^{2+} значительно различается даже у проб с близкой конц-ией Fe^{2+}, при наличии O_2. В 3 случаях из 4 р-ция окисления начиналась очень медленно. Это так называемый «период разбега», наблюдавшийся также Бондом (Bond D. C., Bernard G. G., Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, 2435) при окислении Fe^{2+} в 10%-ном р-ре NaCl. На р-цию окисления Fe в почти нейтр. воде примеси оказывают значительно большее влияние, чем величина pH. Свежие микрочастицы $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$, образующегося при р-ции, и примесь Al^{3+} ускоряют, а кремневая кислота замедляет р-цию окисления. Добавление гуминовой к-ты, содержащейся в экстракте из торфа, замедляет р-цию. Высказаны соображения по механизму влияния этих примесей на р-цию Л. Л.

61338. Геохимическое изучение нефтяного района Курокава, префектура Акита. Мотодзима, Иси-

вада, Маки, Кавано (秋田縣黒川油田地化學調査報告. 本島公司, 石和田靖章, 牧眞一, 川野昌樹), 地質調査所月報, Тисицу тёсасё гэппо, Bull. Geol. Survey Japan, 1955, **6**, № 9, 33—46 (япон.; рез. англ.)

Результаты хим. анализов рассолов из двух нефтяных пластов показали содержание (*мг/л*): NH_4 7,5—75,0; CO_2 (общая) 600—800; расход $KMnO_4$ на окисляемость 80—200; Mg 65—370; Ca 100—300; SO_4 1,0; J 7—20; Br 20—50; Cl для нижнего горизонта (НГ) 6500—17 500; для верхнего горизонта (ВГ) 1600—16 700. pH для НГ 7,0—7,8; для ВГ 6,2—6,4. Л. Ф.

61339. О генезисе и гидрохимии минеральных вод в районе Пшеров. Зыка (Ke genesi a hydro-geochemii, minerálních vod na Přerovsku. Zýka Václav), Sbor. sluko, 1951—1953 (1954), **A1**, 89—97 (чеш.; рез. русс., нем.)

В районе Пшеров встречаются два типа минер. вод: а) воды натриево-бикарбонатного типа, б) воды кальциево-бикарбонатного типа. Наибольший интерес представляет вода из Хропыне натриево-бикарбонатного типа, следующего состава (в *мг/л*): Cl 1087,0, SO_4 4,1, J 0,72 и Br 2,9. Т-ра воды 20,5°, т-ра воздуха 8,5° pH 7,3, rH 22,7 (—10 *мв*), своб. CO_2 30,8 *мг/л*, своб. H_2S следы. Остальные воды являются типично поверхностными, но на их составе сказывается влияние подтока нефтяных вод, однако в меньшей степени, чем на воде из Хропыне. В водах натриево-бикарбонатного типа преобладает CH_4, а в остальных водах — CO_2. С. К.

61340. Возможности использования морских отложений как источника радиоактивных элементов. Асватханараяна, Махадеван (The potentialities of deep sea sediments as source of radioactive elements. Aswathanarayana U., Mahadevan C.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 22—27 (англ.)

61341. Геохимия подземных вод. (В приложении к водам нефтяных месторождений.) Окончание. Шёллер. (Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole. Schoeller H.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 8, 823—874 (франц.)

В качестве основного классификационного показателя нефтяных вод (НВ) принимается конц-ия хлоридов. На основании приведенной классификации дается краткая характеристика НВ ряда стран. Состав НВ сравнивается с составом концентрированных поверхностных и других подземных вод — рассольных вод; вод, соприкасающихся с различными органич. в-вами; вод, связанных с магматич. явлениями. Рассматривается хим. взаимодействие между НВ и другими подземными водами и происхождение НВ: возможность сохранения погребенных вод; факторы, способствующие их перемещению; эволюция их хим. состава; возможность инфильтрации морских вод в нефтяные месторождения (в прошлом и в настоящем); проникновение пресных вод. Даются основные признаки хим. состава, позволяющие установить происхождение НВ. Библ. 124 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43017. В. К.

61342. О колебаниях в содержании хлора в районе Куро-Сиво (особенно о низкой хлорности в летний период). Фукуока, Цуики (On the variation of chlorinity in the kuroshio area (Especially, on the low chlorinity in summer). Fukuoka Jiro, Tsuiki Iwao), 歐文海洋報告, Обун кайё хококу, Oceanogr. Mag., 1954, **6**, № 1, 15—23 (англ.)

Приведены ежемесячные (в течение 1951—1952 гг.) данные содержания Cl в морской воде на стандартных горизонтах станции «Танго» на разрезе, идущем на юг от мыса Сиономисаки. На всех станциях этого разреза миним. хлорность (Х) поверхностных вод отмечена в августе или сентябре, максим.— в феврале. Колебания Х выражены сильнее в толще вод, ниже 100 *м*. Выпадение наиболее обильных осадков наблюдается в районе юго-западных островов. Разность между кол-вом выпадающих осадков и величиной испарения максимальна в июне и минимальна в ноябре. Миним. Х вод в районе исследования вызывается как разбавлением поверхностных вод атмосферными осадками, так, видимо, и переносом течением Куро-Сиво, направленным на северо-восток, морских вод с низкой хлорностью из района юго-западных островов. О. Ш.

61343. О некоторых актуальных проблемах гидрологической химии. Бонино (Considerazioni su alcuni problemi di chimica idrologica di attuale interesse. Bonino G. B.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 3, 59—71 (итал.)

Замечено, что биологич. действие минер. вод (МВ) не воспроизводится в искусственно приготовленных ионных р-рах. Некоторые исследователи связывают специфич. действие смеси ионов в МВ с проблемой межмолекулярной структуры. Найдено, что после выхода МВ из источника давление, при котором существует определенное равновесие компонентов, быстро снижается и в несколько часов достигает 0,25 давления при выходе; тогда комплексная система нарушается и действие МВ изменяется. Поэтому для сохранения неизменным состава МВ рекомендуется при разливе ее в бутылки увеличивать давление равновесия CO_2 сверх имеющегося при выходе из источника, так как последнее уже представляет ничтожную часть давления, существующего в МВ при ее нахождении в глубине геологич. слоев. Н. Х.

61344. Пламеннофотометрическое определение кальция в морской воде и морских организмах. Чжоу, Томпсон (Flame photometric determination of calcium in sea water and marine organisms. Chow Tsaihwa J., Thompson Thomas G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 910—913 (англ.)

Интенсивность излучения (ИИ) измеряется спектрофотометром Бекмана, снабженным фотоэлектронным умножителем. Изучено влияние на ИИ Ca^{2+} главных ионов, присутствующих в морской воде. Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, K понижают ИИ, при этом Cl^- и K^+ в значительно меньшей степени, чем SO_4^{2-} и Mg^{2+}; Na^+ повышает ИИ. Sr^{2+} в малых кол-вах, соответствующих содержанию его в морской воде и морских организмах, не оказывает влияния. Измерение ИИ Ca производилось при длине волны 422,7 *мμ*, фона при 418 *мμ*. Разность отсчетов, полученных при этих длинах волн, соответствует ИИ Ca. Для определения применен метод «внутренних стандартов»: 20 *мл* испытуемой морской воды разбавляют до *л*. Отбирают 6 проб по 5 *мл* и к каждой прибавляют: к первой 5 *мл* дистилл. воды, к остальным — по 5 *мл* стандартных р-ров $CaCl_2$, содержащих разные кол-ва Ca. Разности интенсивности линейно зависят от конц-ии стандартов. Отрезки на оси ординат дают интенсивность эмиссии Ca, а искомая конц-ия Ca находится графически на оси абсцисс. Отклонение отдельных определений в среднем составляло ±0,1 *мг* Ca на 1 *кг* морской воды (при содержании Ca = 10 *мг*/ /1 *кг*). Приведены данные содержания Ca в морской воде с различных глубин до 5000 *м* в заливе Аляска, среднее отношение Ca: Cl (где Ca выражен в *мг*-атом/*кг*) 0,546 + 0,002; в глубоководных морских осадках (Инд. океан) 29,9 ± 0,2%, (Тихий океан) 37,5 ± 0,3: в известняке и в различных морских организмах 38,1 ± 0,2% О. Ш.

61345. Аналитические диаграммы как вспомогательное средство гидрогеологической оценки анализов минеральных и лечебных вод (на примере некоторых гессенских источников). Удлуфт (Analysenschaubilder als Hilfsmittel für die geohydrologische

Auswertung der Analysen von (einigen hessischen) Mineral- und Heilwässern. Udluft Hans), Z. Dtsch. geol. Ges., 1954 (1955), **106**, № 1, 49—52 (нем.)

Обсуждены графич. методы отображения хим. состава минер. вод. Приведена хим. и геологич. характеристика минер. источника в Мальсфельде. Н. Ч.

61346. К вопросу о колебаниях содержания фосфатов в верхних горизонтах Черного моря. Дацко В. Г., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 41—46

Многолетние исследования автора установили, что содержание фосфатов в трофогенном слое является весьма динамичным и снижается иногда до нулевых и близких к ним величин (напр., в августе 1952 и 1953 гг.), в другие же годы (напр., в конце августа — начале сентября 1948 г.) может быть достаточно высоким. Убыль фосфатов объясняется потреблением их продуцентами органич. в-ва и уносом P вглубь оседающим детритом, увеличение же их кол-ва происходит в результате поступления их с речными водами в результате минерализации органич. в-ва в верхних горизонтах, а также вследствие выноса из глубин, который временами в отдельных районах моря бывает весьма интенсивным. В. К.

61347. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов. Тагеева Н. В. В сб.: Вопр. изучения подзем. вод и инж.-геол. процессов. М., АН СССР, 1955, 93—121

На основе многочисленных опытов подмечено, что в происхождении пластов вод имеет значение процесс катионного обмена между Na^{+} рассола и Ca^{2+} коллоидов глинистых пород; микробиологич. восстановление сульфатов с появлением H_2S и иона $CO_3{}^{2-}$; Mg^{2+} в обмене почти не принимает участия; хим. взаимодействие между рассолами и нефтью в анаэробной среде отсутствует. Автор считает, что хлоридные щелочноземельно-натриевые бессульфатные воды вместе с нефтью могут образовываться в глинистых породах при взаимодействии с морской водой в период осадконакопления. Л. Ф.

61348. О химическом составе Азовского магистрального канала и о вопросах его формирования. Фесенко Н. Г., Зенин А. А., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 176—182

Экспедиционными исследованиями в 1952—53 гг. установлено, что содержание главнейших ионов в воде канала распределено по его длине неравномерно, однако общего нарастания суммы ионов отмечено не было. Минерализация воды в вегетационный период меняется практически незначительно (1327—1408 *мг/л* в 1952 г., 1259—1479 *мг/л* в 1953 г. для поступающей в канал воды). Во всех пробах воды наблюдается превышение Mg над Ca. По классификации Алекина вода канала относится то к сульфатному, то к хлоридному классу, к натриевой группе второго типа. Ирригационный коэфф. воды равен 5,7—7,4, что создает опасность засоления почв. Источником накопления главнейших ионов являются подземные воды зоны активного водообмена р. Б. Егорлык и Веселовского водохранилища. Невинномысский канал оказывает слабое влияние на состав воды магистрального канала. В. К.

61349. Сернистое железо и сероводород в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. Остроумов Э. А., Шилов В. М., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 501—504

Процесс восстановления (B) SO_4^{2-} в осадках приурочен к определенным горизонтам и начинается после B Fe^{3+} до Fe^{2+} на определенной стадии разложения органич. в-ва, необходимого для жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих микроорганизмов. B SO_4^{2-} хорошо развито в осадках Курило-Камчатской и Алеутской впадин, где начинается с горизонтов 10—15 *см*; кол-во FeS достигает 0,39%, имеется свободный H_2S. К востоку и юго-востоку от впадины зона B лежит под слоем красной глины и содержит мало FeS. В толще осадков эта зона занимает слой 120—200 *см*, содержание FeS равно 0,002—0,005%. Далее в океане зона B перемещается на глубины 4—5 *м*, содержание FeS составляет 0,0001—0,0002%. Интенсивность восстановительных процессов прослеживается по кривым содержания FeS и находится в связи с pH. В окислительной среде, где много Fe и Mn, pH 6,7—6,8; при B только Fe — pH 6,8—6,9. Когда восстанавливается SO_4^{2-}, pH 6,9—7,2, достигая 7,5—8. Отмечено обогащение Fe^{2+} верхней части восстановительной зоны, глинисто-диатомовых осадков, содержащих значительное кол-во аморфного кремнезема, что объясняется образованием силикатов Fe^{2+}. В других случаях образовавшееся в восстановительной зоне Fe^{2+} мигрирует в сторону окислительной зоны, где окисляется до Fe^{3+} и концентрируется в верхнем окисленном слое. О. Ш.

61350. Вынос органического вещества крупнейшими реками Советского Союза. Скопинцев Б. А., Крылова Л. П., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 770—773

На основании ежемесячных данных по окисляемости с учетом расхода воды в реке и при помощи величин отношения кислорода перманганатной окисляемости в кислой среде к органич. C вычислен сток органич. в-в в данном пункте реки для каждого месяца и суммарно за год для рек Сев. Двина, Нева, Днепр, Дон, Кубань, Волга, Кура, Лена, Обь. Размеры выноса органич. в-ва определяются водоносностью реки и физико-географическими условиями бассейна. Для равнинных рек бассейнов зоны избыточного увлажнения характерна наибольшая конц-ия органич. в-ва (Сев. Двина, Днепр, Волга, Обь); в водах этих рек преобладающая часть органич. в-ва находится в растворенном состоянии. Высокое содержание органич. в-ва может быть в период паводков и в реках, несущих большое кол-во взвесей, в которых и заключена основная масса органич. в-ва (Кубань, Кура). Годовой сток органич. в-ва по отношению к водн. стоку составляет $1,0—4,0 \cdot 10^{-3}$%, по отношению к среднему многолетнему стоку минер. солей колеблется от 4—5 (Дон, Кубань) до 40—50% (Нева, Обь). В. К.

61351. О формировании ионного состава воды прудов северо-восточного Приазовья. Тарасов М. Н., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 154—169

Солевой состав исследованных прудов определяется растворением атмосферными осадками солей, находящихся в почвогрунтах (водн. вытяжки из поверхностных горизонтов почв малой минерализации типа HCO_3 — Ca; водн. вытяжки из подстилающих почву грунтов большей минерализации типа SO_4 — Na; в соответствии с этим склоновые воды имеют минерализацию до 0,2 *г/л*, грунтовые воды — до 13 *г/л*) и процессом смешения склоновых и грунтовых вод между собою и с водой, оставшейся в прудах. Процессы испарения и льдообразования существенного влияния на относительный состав воды пруда не оказывают. В исследованных прудах с ростом минерализации гидрокарбонатный класс неизменно меняется в сульфатный. Вычисления по ур-нию водно-солевого баланса, составленного для одного из прудов, показывают, что основным фактором, определяющим высокую минерализацию и засоление прудов северо-восточного Приазовья, является грунтовое питание. В. К.

61352. Некоторые соображения о лимнологических условиях продуктивности прудов на фермах Оклахомы. Уоллен (Some limnological considera-

tiona in the productivity of Oklahoma farm ponds. W a l l e n I. E.), J. Wildlife Manag., 1955, 19, № 4, 450—462 (англ.)

В 1949—54 гг. исследованы 59 прудов из округов Рэйн, Мускоги и Оклахома штата Оклахома. Данные по т-ре, pH, свободной CO_2, раств. O_2, щелочности, мутности, планктону, высшей растительности, электропроводности приведены в виде средних величин по отдельным глубинам для всех прудов и высказаны общие соображения о значении определений для продуктивности прудов. Постоянный температурный скачек имеет место в течение апреля — июля, обратная стратификация в декабре — январе. Наблюдается также хим. вертикальная стратификация воды прудов. В. К.

61353. Режим растворенных газов и гидробиология Цимлянского водохранилища в период первой зимней стагнации (1952—1953 гг.). Ф е с е н к о Н. Г., Р о г о ж и н В. И., Ф е с е н к о Е. А., Ш е й н и н М. С., Гидрохим. материалы, 1955, 25, 98—114

Первый в истории Цимлянского водохранилища зимний период 1952—1953 гг. характеризовался достаточно высоким содержанием растворенного в воде кислорода от начала до конца ледостава. Это высокое содержание O_2 в начальный период обусловлено интенсивной ветровой аэрацией водн. массы, в последующее же время сохранялось благодаря низкой т-ре воды наряду с бедностью зоопланктона и бентоса. Маломощность снежного покрова могла способствовать продуцированию O_2 в результате жизнедеятельности фитопланктона, однако при низкой величине биомассы последнего кол-во фитогенного O_2 не могло быть значительным и, вероятно, покрывалось потреблением O_2 зоопланктоном. Сохранению относительно высокого содержания O_2 содействовало также повышение уровня воды в водохранилище в подледный период, что препятствует разгрузке в чашу водохранилища бедных кислородом грунтовых вод. Динамика распределения O_2 по вертикали находится в зависимости от характера затопленной растительности. В. К.

61354. Наблюдения за кислородным режимом Ташкепринского водохранилища. К о ш к а л д а В. А., Тр. Мургабск. гидробиол. ст., 1955, вып. 3, 118—134

Наблюдения за кислородным режимом Ташкепринского водохранилища на р. Мургаб проводились в 1948 и 1951—53 гг. Содержание O_2 в воде водохранилища обычно выше, чем в р. Мургаб, и колеблется от 6,8 *мг/л* летом до 12,7 *мг/л* зимой. Процент насыщения O_2 изменяется в пределах 79—105%. От верховьев водохранилища к предплотинной части кол-во O_2 обычно снижается, но зимой оно повышается. Насыщение O_2 в придонных слоях не опускается < 85% и на 2—9% ниже, чем насыщение у поверхности, за исключением зимы, когда оно в предплотинном участке на 4% выше. Вертикальная стратификация O_2, устанавливающаяся при штилевой погоде, легко сменяется или полной однородностью (при южном ветре), или неравномерностью послойного распределения (при северном ветре). Изменение степени насыщения воды O_2 в годовом цикле следует за изменением прозрачности воды и зависит от содержания в воде взвешенных в-в. В. К.

61355. Гидрохимический режим поверхностных вод на такыре. Д е г о п и к И. Я., Докл. АН СССР, 1956, 106, № 6, 1083—1086

Отмечается влияние низшей растительности (водорослей и лишайников) на гидрохим. режим поверхностных вод в периоды увлажнения (на примере такыра Кизыл-Арватской подгорной равнины). Наблюдения установили увеличение кол-ва O_2 и SiO_2; в дневное время pH достигает 11,5 в связи с потреблением CO_2 в процессе фотосинтеза; абс. значение общей щелочности (ОЩ) возрастает (2,02—4,85 *мг-экв/л*); относительное содержание ОЩ с увеличением минерализации воды падает. Между общей и карбонатной щелочностью наблюдается обратная зависимость. Л. Ф.

61356. Химическое изучение горячих источников Японии. 29. Условия, при которых образуются арагонит и кальцит. К и т а н о (温泉の化學的研究. 第 29 報. 温泉に産出する霰石, 方解石の生成條件について. 北野康), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, 581—584 (япон).

Определены кристаллич. системы, к которым относятся мощные отложения $CaCO_3$ у горячего источника Футамата. Исследованы условия образования арагонита. Установлено, что быстрая кристаллизация отложений $CaCO_3$ способствует образованию арагонита, а медленная кристаллизация — кальцита. Установлено, что образование арагонита при большой скорости кристаллизации может также происходить и из р-ра с т-рой < 50°. Часть 28 РЖХим, 1956, 57857. Л. Л.

61357. Геохимическое изучение гейзеров. (21). Изменение выхода воды и химического состава газа гейзеров Сюраодзигоку в районе горы Осорэ-дзан. И в а с а к и, С и м о д з и м о, Н и т т а (間歇泉の地球化學的研究. 第 21 報. 恐山修羅王地獄間歇泉の噴出水およびガスの化學組成の變化. 岩崎岩次, 下島光, 新田正), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 8, 885—888 (япон.)

Исследовано несколько гейзеров в районе горы Осорэ-дзан в префектуре Акита (Япония), имеющих период выбрасывания ~ 65 мин. Установлено, что они относятся к новому типу гейзеров, у которых происходят сложные периодич. изменения кол-ва и состава выбрасываемой воды и газа. В воде содержание SO_4^{2-} достигает минимума при активном выделении воды, а Cl достигает максимума. В газе имеется в начале выделения максимум сернистого водорода и азота, а CO_2 — в конце выделения. Наибольшее кол-во радона выделяется вместе с CO_2 в конце периода, когда выход всего газа уменьшается. На основании опытов моделирования и теории гейзеров, выдвинутой ранее авторами (Нихон кагаку дзасси, 1944, 65, 640, 731, 735), было предположено, что гейзеры имеют по меньшей мере две полости, одна из которых является источником воды, другая — газа. Часть 20 см. Онсэм кагаку, 1950, 4, № 2, 5. Л. Л.

61358. Карта грунтовых вод Европейской части СССР в масштабе 1 : 1 500 000 с пояснительной запиской. С е м и х а т о в А. Н., Д у х а н и н а В. И., Н е л ю б о в Л. П., Р о д и о н о в Н. В., Г а р м а н о в И. В., Т о л с т о й М. П., С ы р о к в а ш и н а Я. А. и др. Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 51—57

Составленная карта грунтовых вод Европейской части СССР позволила уточнить распространение различных типов вод по их хим. составу и минерализации. Пределы минерализации колеблются в пределах от 40—60 до 190 000 *мг/л*. Отмечаются участки с повышенным содержанием K в водах источников и скважин, что позволяет поставить поисковые работы на K в подземных водах подсоленосной толщи нижнекембрийских отложений. М. К.

61359 К. Баланс воды в почвах, связь между осаждением, испарением и стоком. Т ю р к (Le bilan d'eau des sols, relations entre les précipitations, l'évaporation et l'écoulement. These. T u r c L u c i e n. Paris, Inst. nat. rech. agron., 1955, 252 p., ill) (франц.)

61360 К. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Пер. с русс. З а в а р и ц к и й А. Н. (Úvod do petrochémie vyvrelých hornin. Z a v a r i-

ckij A. N. Z ruš. Bratislava, SVTL, 1955, 350, [2] s., il., 36.20 Kčs) (словац.)

61361 К. **Соляные озера Казахстана.** **Посохов Е. В.**, М., Изд-во АН СССР, 1955, 187 стр.

61362 К. **Структура рудных минералов и ее значение.** Изд. 2-е, **Эдуардс** (Textures of the ore minerals and their significance. 2 ed., Edwards Austin Burton. Melbourne, Australas. Inst. Mining and Metallurgy, Inc., 1954, 242 p., ill. 60 sh.) (англ.)

См. также: Структура и состав минералов 60847, 60870—60876, 60907, 60952, 61214—61216, 61273, 62246, 62326, 62361, 62415. Методы анализа минералов, руд, почв, пород и природных вод 60880, 61244, 61814, 61815, 61818, 61825, 61827, 61833, 61835, 61842, 61852, 61853, 61859, 61870, 61871, 61873, 62086, 62249, 62313, 62314, 62443, 62446, 62447, 62450. Синтез минералов 61280, 62084. Др. вопр. 60837, 60904, 60948, 60949, 61210, 61229, 61269, 61276, 62304, 62315, 62327, 62242—62245, 62248, 62278, 63804

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

61363. **Строение изомерных енолов и метиловых эфиров формилдезоксибензоина. Расселл, Чендес** (The structures of the isomeric enols and methyl ethers of formyldesoxybenzoin. Russell Peter, B., Csendes Ernest), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5714—5718 (англ.)

Установлено, что α- (I) и β-енольная форма (II) формилдезоксибензоина (III) имеет строение соответственно внутрикомплексного соединения α,β-дифенил-β-оксиакролеина и α-фенил-β-оксиакрилофенона, причем как **I**, так и **II** являются *цис*-изомерами, так как они дают положительно р-цию с HCl и легко реагируют с Cu, образуя один и тот же Cu-комплекс. Строение **I** и **II** доказано на основании ИК и УФ-спектров, сравнением последних с УФ-спектрами дезоксибензоина, α-фенилакрилонитрила, *цис*- и *транс*-стильбена и α,β-дифенил-β-метоксиакрилонитрила, а также действием CH_2N_2 на **I** и **II** с образованием их метиловых эфиров (**Ia**, **IIa**), строение которых подтверждает строение исходных **I** и **II**; при этом из **I** в р-ре C_6H_6 образуется смесь **Ia** и **IIa**, а из твердого **II** в эфире — главным образом **IIa** (с примесью **Ia**). Строение **Ia** доказано его УФ-спектром и получением из него α,β-дифенил-β-метоксиакрилонитрила (**IV**) при обработке **Ia** NH_2OH и последующем кипячении образовавшегося оксима (**V**) с $(CH_3CO)_2O$, идентифицированного встречным синтезом из циандезоксибензоина (см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1310). Строение **IIa** доказано его УФ-спектром. При действии на **Ia** и **IIa** HCl (к-ты) в р-ре CH_3OH образуется диметилацеталь формилдезоксибензоина (**VI**). Взаимодействие **IIa** и **Ia** с анилином (**VII**) приводит соответственно к соединению (**IIб**), идентичному продукту, полученному при действии **VII** на **III** (о строении **IIб** см. РЖХим, 1954, 39455), и смеси анилиновых производных (**Iб**, **Iв**), строение которых не установлено (авторы считают, что **Iб** и **Iв** являются геометрич. изомерами соединения $C_6H_5(C_6H_5NH)C=CC_6H_5(CHO)$. Образование **IIa** наряду с **Ia** при действии CH_2N_2 на **I** в неполярных р-рителях говорит о том, что в р-рах **I** присутствует небольшое кол-во **II**. **III** получен при плавлении неочищ. **III** с последующим быстрым охлаждением и кристаллизацией из C_6H_6. **II** получен из неочищ. **III** при перекристаллизации из спирта. Р-р 4 *г* **I** в 60 *мл* C_6H_6 обрабатывают р-ром CH_2N_2 в 100 *мл* C_6H_6; получают **Ia**, общий выход 2,1 *г*, т. пл. 135° (из CH_3OH). Из маточного р-ра после отделения **Ia**, упаривания и хроматографирования получают **IIa**, выход ~1,2 *г*, т. кип. 110° (в бане). 10 *г* **II** прибавляют в течение 2 час. к р-ру CH_2N_2 в эфире и получают **Ia**, выход 0,3—0,4 *г*, и **IIa**, выход ~0,6 *г*. К р-ру 1 *г* **IIa** в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 5 капель HCl (к-ты), через ~16 час. охлаждают и получают **VI**, т. пл. 99° (из CH_3OH). 0,2 *г* **V** кипятят 2 часа с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выливают на лед и получают **IV**, т. пл. 108° (из водн. CH_3OH). Р-р 0,5 *г* **Ia** в 5 *мл* CH_3OH нагревают 1 час. при ~100° с 0,2 *г* **VII**, охлаждают и получают **Iб**, выход ~0,1 *г*, т. пл. 199—200° (из CH_3OH). Из маточного р-ра после перекристаллизации **Iб** получают **Iв**, выход 0,4 *г*, т. пл. 154° (из CH_3OH). 0,5 *г* **IIa** обрабатывают **VII** аналогично **Ia**, образовавшееся масло закристаллизовывают под слоем петр. эфира при ~0° и получают **IIб**, выход 0,6 *г*, т. пл. 95—96° (из сп.). α-Фенилакрилофенон, т, кип. 190—193°/11 *мм*, получен при дегидратации метилбензоина действием H_2SO_4 в CH_3COOH. Приведены УФ- и ИК-спектры **I**, **Ia**, **Iб**, **Iв**, **II**, **IIa**, **IIб**, **III**, **IV**, **VI**. В. З.

61364. **Строение инданона Яппа. Аллен, Ван-Аллан** (The structure of Japps indanone. Allen C. F. H., Van Allan J. A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 315—322 (англ.)

Сравнение ИК-спектров соединения (I) (Japp. Burton, J. Chem. Soc., 1887. 51, 420) и в-ва, полученного при регенерации продукта окисления I, показало их идентичность. На этом основании авторы пересматривают данные о строении других продуктов превращения I и указывают, что удаление CO из I при нагревании приводит к 3,3a,5, 6-тетрафенил-3a, 7a-дигидроиндено-ну-1, изомеризующемуся далее в 3,3,5, 6-тетрафенилинданон-1 (II), а не к 2,3,5,6-тетрафенилинден-1-ону, как предполагалось ранее на основании того, что при дегидрогенизации серой получается 2,3,5,6-тетрафенилинданон-1 (III). Образование III из II объясняется последовательностью р-ций изомеризации и дегидрирования, включающих промежуточное образование ионов карбония. Наличие в II метиленовой группы в α-положении к карбонильной подтверждается образованием с анисовым альдегидом 2-(4′-метоксибензаль)-3,3,5,6-тетрафенилинданона-1, т. пл. 218—219°. Нагреванием 1,2,3,5,6-гексафенил-1,2-диоксииндана в среде CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 получен 1,1,3,3,5,6-гексафенилинданон-2, т. пл. 285°. Н. С.

61365. **Кислородные радикалы. Сообщение III. Второй стабильный кислородный радикал 4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксил-1. Мюллер, Лей** (III. Mitteilung. Über Sauerstoffradikale: Ein weiteres, stabiles Sauerstoffradikal, das 4-Methoxy 2,6-di-*tert*-butyl-phenoxyl-(1). Müller Eugen, Ley Kurt), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 601—614 (нем.)

При дегидрировании или окислении 4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (I) получен в твердом виде и в р-ре стабильный радикал 4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксил-1 (II); иодометрич. титрование р-ров II указывает на присутствие в II 95—100% свободных радикалов. Магнитные измерения чистого II показали, что при ~20° в II содержится 27% свободного ради-

кала, а при 200° K 13%, при 70° K 12%. В 3%-ном бензольном р-ре при ~ 20° содержится 73±5% свободного радикала.

Стабильность II связана с тем, что димеризации через кислород препятствуют большие *трет*-бутильные группы. Образующемуся при димеризации коричневому димеру приписано строение (III). II энергично присоединяет кислород с образованием перекиси строения (IV), выход 97% (теор.), т. пл. 114—115° (из CH_3OH).

Парахиноидное строение IV установлено по ИК-спектру, а пероксидная структура подтверждается выделением иода из уксусно-кислого р-ра NaJ с переходом в 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон (V). V образуются также из 0,5 *г* I в 100 *мл* C_6H_6 окислением щел. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ или PbO_2 за 10—12 час., выход 96%, т. пл. 67—68°, или действием р-ра Br_2 в CH_3COOH, выход 94%. V восстанавливается $LiAlH_4$ в абс. спирте до 2,6-ди-*трет*-бутилгидрохинона, выход 81%, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Из IV и V хингидрон не образуется. При восстановлении 0,9 *г* II в 50 *мл* циклогексана над Pt образуется I, выход 92,5%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46781. Г. П.

61366. Кислородные радикалы. Сообщение IV. Диспропорционирование кислородных радикалов и обратный процесс. Мюллер, Лей, Кидайш (Über Sauerstoffradikale. IV. Mitteilung: Disproportionierung und Komproportionierung von Sauerstoffradikalen. Müller Eugen, Ley Kurt, Kiedaisch Wolfgang), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1819—1824 (нем.)

Показано, что при действии конц. HCl или HCl (газа) на эфирный или бензольный р-ры 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила (I) (синий ароксил) и 4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксила (II) (красный ароксил) образуются: из I—2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (III), т. пл. 130—130,5°, и 4-хлор-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он-1 (IV), т. пл. 91—92° (смесь имеет зелено-желтую окраску); из II—4-метокси-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, т. пл. 104—105,5°, и 2,6-ди-*трет*-бензохинон-1,4, т. пл. 65—66° (смесь имеет желтую окраску). Продукты р-ции разделены хроматографически на Al_2O_3. Взаимодействие 4-бром-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она-1 (V) или IV с III в C_6H_6 в присутствии насыщ. спирт. р-ра KOH дает р-р I. 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолят натрия с V в C_6H_6 также образует р-р I (выход I, определенный иодометрически, составляет 98,5%). С. В.

61367. Стереохимия α,α'-диэтиленгликолей и соответствующих насыщенных гликолей. Виман, Ле Тхи-Тхуан (Structure stéréochimique des glycols α,α-diéthyléniques et des glycols saturés correspondants. Wiemann J., Le Thi-Thuan M-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 95—98 (франц.)

Изучалось строение стереоизомеров α,α'-диэтиленгликолей $CH_3CH=CHCH(OH)CH(OH)CH=CHCH_3$ (I), $CH_2=C(CH_3)CH(OH)CH(OH)C(CH_3)=CH_2$ (II) и $C_3H_7CH=C(C_2H_5)CH(OH)CH(OH)C(C_2H_5)=CHC_3H_7$ (III) путем озонирования (—25°, 8 час), окисления полученных продуктов HNO_3 (*d* 1,2, 50°, 72 часа) до винных к-т, которые в результате этерификации дают метиловые эфиры известной структуры. Таким методом из кристаллич. изомера I (Ia), т. пл. 48°, и кристаллич. изомера II (IIa), т. пл. 41,5°, получен диметиловый эфир мезовинной к-ты. Изомеры III выделены в виде двух фенилуретанов (IV и V) с т. пл. 127—128° и 80—82°. В результате озонирования III, регенерированного из V, которому авторы приписывают симметричное строение (на том основании, что более высокоплавкие изомеры таких гликолей имеют мезоформу), образуется $C_2H_5COCH(OH)CH(OH)COC_2H_5$ (т. пл. 96,5—97°), который с HNO_3 не реагирует вследствие пространственных затруднений. При гидрировании неочищ. I над скелетным Ni (сп., 15°) получено 2 насыщ. гликоля (VI и VII), т. пл. 122—122, 5° и 28°. VI приписывается мезоформа, VII— рацемич., поскольку Ia в этих условиях дает VI. Разделение VI и VII производилось хроматографически (Al_2O_3, петр. эф.). Гидрированием II получено 2 изомера диизопропилгликоля — рацемич. изомер, т. пл. 168° (из сп.), и мезоформа (VIII), т. пл. 78°. IIa в этих условиях дает VIII. При гидрировании III образуется смесь жидких изомеров (т. кип. 122°/0,1 *мм*). Строение мезоформ и рацемич. соединений было подтверждено дифракцией рентгеновских лучей и величиной дипольных моментов на примере гександиола-3,4 и гептандиола-3,4. В. Р.

61368. Исследование диастереоизомерных α-аминокислот и соответствующих α-оксикислот. II. Относительные доли асимметрических α- и β-атомов углерода во вращении плоскости поляризации диастереоизомерными α-аминотрикарбаллиловыми кислотами и соответствующими изолимонными кислотами. Уайнитц, Бернбаум, Гринштейн (Studies on diastereoisomeric α-amino acids and corresponding α-hydroxy acids. II. Contribution of the asymmetric α and β-carbon atoms to the molar rotations of the diastereoisomeric α-aminotricarballylic acids and corresponding isocitric acids. Winitz Milton, Birnbaum Sanford M., Greenstein Jesse P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 716—721 (англ.)

На основе аддитивной схемы вращения плоскости поляризации (ВПП) молекулами с несколькими асимметрич. атомами рассчитаны относительные доли ВПП α- и ω-асимметрич. атомами ряда диастереоизомерных α-аминокислот. На основании экспериментально измеренных величин молярного ВПП [*M*] одновременно проверено эмпирич. правило Лютца и Иргенсонса (Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1930, **63**, 448; 1931, **64**, 1221; 1932, **65**, 784) об увеличении [*M*] при переходе аминокислот из нейтр. р-ра в кислый. Найдены следующие величины $[M]_D^{25}$ в воде, 5 н. HCl и лед. CH_3COOH: изолейцин (I) + 16,3, +51,8, +64,2°, *алло*-I (Ia) +20,8, +51,9, +55,7°; треонин (II) —33,9, —17,9, —35,7°, *алло*-II (IIa) +11,9, +37,8, +45,3°; γ-оксипролин (III) —99,6, — 66,2, —100,9°, *алло*-III (IIIa) —78,0, —24,7, —39,3°; β-фенилсерин (IV) — 60,0, — 91,1,—92,6°, *алло*-IV (IVa) + 14,9, +147,3, +108,7°; δ-оксилизин (V) + 14,9, +28,9, —, и *алло*-V (Va) + 17,7, + 50,9, —. Из этих данных найдены относительные доли ВПП α- и ω-асимметрич. атомов в H_2O, 5 н. HCl и лед. CH_3COOH: I +18,6, + 51,9, + 60,0° и —2,3, —0,1, +4,3°; II —11,0, +10,0, + 4,8° и — 22,9, — 27,9, —40,5°; III —88,8, —45,5, — 70,1° и — 10,8°, —20,8, —30,8°; IV —22,6, +28,1, + 8,1°, и — 37,5, —119,2, —100,7°; V +16,3, +39,9, — и —1,4, — 11,0, — Во всех случаях $[M]_D^{25}$ в HCl больше, чем в воде, за исключением IVa, для которого величина прироста отрицательна за счет аномально большего прироста $[M]_D^{25}$ ω-атома С. В лед. CH_3COOH такое же аномальное изменение $[M]_D^{25}$ найдено для II, III и IV. Поэтому правило Лютца—Иргенсонса справедливо только

в отношении α-С-атома. (+)-Изовалин (**VI**) можно рассматривать, как производное L-α-аминомасляной к-ты (**VII**) или D-аланина (**VIII**). Поэтому он был отнесен к L-конфигурации, так как **VI** меняет $[M]_D^{25}$ в HCl и лед. CH_3COOH так же, как C_α-атом α-аминокислот. На основании этих данных произведен отбор возможных конфигураций α- и β-С-атомов L,L- и L,L-*алло*-изомеров аминотрикарбалкиловой (**IX**) и для генетически связанных с ними соответствующих изомеров изолимонной к-ты (**X**) (см. сообщение I РЖХим, 1956, 50919). Найдено, что L-антиподы **IX** и связанных с нею в-в имеют следующие величины $[M]_D^{25}$: **IX** — 62,7° (в воде), — 91,8° (5 н. HCl), + 9,6° (1 н. NaOH); *алло*-**IX** +14,3°, +69,6°, 146,1°; пирролидон-α,β-дикарбоновая к-та (**XI**) — 94,6° (здесь и далее в H_2O); *алло*-**XI** +100,3°; **X** + 58,8°; *алло*-**X** (**Xa**) + 66,4°, лактон **X** —105,7°; лактон **Xa** + 70,9°, три-Na-соль **X** и **Xa** 0° и +73,7°. Таким образом, *алло*-**X** соответствует L.L-*алло*-конфигурации. Природный изомер (+)-**X** соответствует L_S-конфигурации. У. Х.

61369. К химии полигалоидзамещенных циклогексанов и циклогексенов. Сообщение XXXV. Пространственное строение и число теоретически возможных конфигураций циклогексена и его продуктов замещения. Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen und -cyclohexenen. Mitteilung XXXV: Räumlicher Bau und Anzahl theoretisch möglicher Konfigurationen des Cyclohexens und seiner Substitutionsprodukte. Riemschneider R.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, 56, № 9/10, 133—141 (нем.)

Исходя из рассмотрения молекулярных моделей, показано, что для циклогексена и замещ. циклогексенов (ЗЦ) возможны две «креслоподобные» формы. Показана применимость положений, разработанных для замещ. циклогексанов к ЗЦ. Разработана система обозначения пространственного положения заместителей в ЗЦ. Обсуждены конверсионные соотношения и оптич. изомерия в ЗЦ. Вычислено число теоретически возможных изомеров положения (ИП) и стереоизомеров (СИ) для ЗЦ от C_6H_9X до C_6X_{10}. Приведена таблица распределения числа ИП и СИ от C_6H_9X до C_6X_{10} и таблица распределения СИ между 170 ИП. Выведены ф-лы для расчета числа ИП и СИ. Сообщение XXXIV см. РЖХим 1956, 57965. Н. В.

61370. Исследование реакции Дильса-Альдера. Часть III. Стереохимия пергидро-1,4-диоксофенантрена и родственных ему соединений. Робинс, Уокер (Studies on the Diels-Alder reaction. Part III. The stereochemistry of perhydro-1,4-dioxophenathrene and related compounds. Robins P. A., Walker James), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3960—3977 (англ.)

Из *цис-син*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксофенантрена (**I**) (см. часть I, J. Chem. Soc., 1952, 642) с помощью избирательных методов окисления и восстановления получены: *транс-анти-транс*-(**II**), *транс-син-цис*-(**III**), *цис-анти-цис*-(**IV**), *транс-анти-цис*-(**V**) и *цис-син-цис*-пергидро-1,4-диоксофенантрены (**VI**) и экспериментально установлена их относительная стереохим. устойчивость: **II**>**III**>**IV**>**V**>**VI**. Получены также соответствующие оксикетоны и диоксифенантрены. Так из **I** получен (см. часть I) **VI**, конфигурация которого установлена в настоящей работе путем обсуждения молекулярной модели **I**. Из **VI** ($LiAlH_4$ или Pt из PtO_2 в CH_3COOH) получен *цис-син-цис*-пергидро-1,4-диоксифенантрен (**VII**), т. пл. 132—133° (из этилацетата), хотя гидрирование **VI** в нейтр. среде (часть I) приводит к *цис-син-цис*-пергидро-4-окси-1-оксофенантрену (**VIII**). Конфигурация **VIII** теперь доказана окислением (CrO_3 в CH_3COOH) до **VI**, т. пл. 109—110° (из петр. эф.). Переход от **VI** к **VIII** доказывает, что в **VI**, 4-CO-группа пространственно менее затруднена, чем 1-CO-группа (изображено с помощью моделей). При кипячении с 1%-ным р-ром KOH в CH_3OH (часть I) **VIII** переходит в стереоизомерный оксикетон. Последний при окислении (CrO_3 в CH_3COOH) образует дикетон, отличный от **VI**. Дикетону, т. пл. 115—116° (из петр. эф.), приписана более стабильная конфигурация **III**, а оксикетон, т. пл. 141—142°, принят, следовательно, за *транс-син-цис*-пергидро-4-окси-1-оксофенантрен (**IX**). **III** идентичен с кетоном, полученным ранее (часть I) окислением (CrO_3) *транс-син-цис*-пергидро-1,4-диоксифенантрена (**X**), образующегося при восстановлении (Pt из PtO_2 в этилацетате с $HClO_4$) *цис-син*-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-1,4-диоксофенантрена (**XI**). Высказано предположение, что инверсия у $C_{(11)}$ идет в процессе каталитич. гидрирования в присутствии $HClO_4$. Авторы предлагают оценивать стереохим. устойчивость исследуемых кетонов по их отношению к $HClO_4$. Действием $LiAlH_4$ из **I** получен *цис-син*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксифенантрен (**XII**), т. пл. 127—128° (из этилацетата-петр. эф.), ИК-спектр 822 $см^{-1}$ с., 1650 $см^{-1}$ сл. **XII** в отличие от **VII** образует только монобензоат, т. пл. 133—134°, и моно-*п*-толуолсульфонат, т. пл. 126—127°. Показано, что при попытке каталитически гидрировать ($Pd/SrCO_3$) **XII**, последний перегруппировывается в *цис*-Δ^{13}-додекагидро-1,4-диоксифенантрен (**XIII**), т. пл. 105—106° (из петр. эф.), ИК-спектр не имеет полосы при 820 $см^{-1}$, характерной для тризамещ. этиленов. Найдено, что восстановление **XII** с помощью Pt (из PtO_2) в CH_3COOH приводит к смеси **XIII** и **VII**. Исходя из обсуждения молекулярной модели **I**, сделано заключение, что в **XII** OH-группа у $C_{(4)}$ занимает *П*-, а у $C_{(1)}$—*Э*-положение. Отсюда следует, что две OH-группы в **XII** находятся в *цис*-положении друг к другу и в *транс*-положении к соседним H-атомам. Восстановлением **III** (Pt из PtO_2 в CH_3OH) получен *транс-син-цис*-пергидро-1-окси-4-оксофенантрен (**XIV**), т. пл. 173—174° (из этилацетата-петр. эф.). Строение **XIV** доказано превращением (действие CH_3MgJ, дегидратация, дегидрогенизация) его в 4-метилфенантрен, т. пл. 51—52°; пикрат, т. пл. 142—143°. Отсюда сделан вывод, что в **III** 1-CO-группа пространственно менее затруднена, чем 4-CO-группа. Окислением **X** 1 *экв* CrO_3 до **XIV** доказано *П*-положение 4-OH-группы и *Э*-положение 1-OH-группы. Так как **XIV** при кипячении с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH не изменяется, доказано, что он стереохимически устойчивее, чем *цис-анти-цис*-изомер, в который он мог бы перейти. **VI** на щел. Al_2O_3 или в присутствии следов $HClO_4$ в этилацетате превращен в смесь **III** (инверсия у $C_{(11)}$) и **IV**, т. пл. 139—141° (инверсия у $C_{(11)}$ и $C_{(12)}$). Окислением по методу Оппенауера **XII** превращен в *транс-син*-$\Delta^{9(14)}$ додекагидро-4-окси-1-оксофенантрен (**XV**), т. пл. 126—128° (из бзл.-петр. эф.). **XV** под действием $LiAlH_4$ образует *транс-син*- $\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксифенантрен (**XVI**), т. пл. 184—185° (из этилацетата), а не **XII**, что доказывает инверсию у С-атома, соседнего с CO-группой. Конфигурации **XV** и **XVI** доказаны гидрированием **XV** (Pt из PtO_2 в CH_3OH), приводящим к смеси **IX** и **X**, т. пл. 208—210° (из этилацетата). **XV** устойчив к действию кипящего 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH. Окислением CrO_3 в пиридине **XII** превращен в *цис-син*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1-окси-4-оксофенантрен (**XVII**), т. пл. 164—167°; монобензоат, т. пл. 175—176°; моно-*п*-толуолсульфонат, т. пл. 137°. Конфигурация **XVII** доказана восстановлением ($LiAlH_4$) до **XII**. **XVII** кипячением с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH превра-

щен в более устойчивый *транс-анти*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1-окси-4-оксофенантрен (XVIII), т. пл. 111—112° (из петр. эф.). Кипячение с 2%-ным р-ром KOH или действие щел. Al_2O_3 изомеризации не вызывает. Вышеприведенные случаи стереоспецифичного окисления XII подтверждают *Э*-положение 1-OH-группы и *П*-положение 4-OH-группы. Кроме того, XII и XVII дают только моноацильные производные и ацилирование, очевидно, идет у пространственно затрудненной OH-группы. Показано, что XV не реагирует с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине, так как в XV 4-OH-группа находится в *П*-положении. Под действием $LiAlH_4$ XVIII превращен в *транс-анти*-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксифенантрен (XIX), т. пл. 194—195° (из этилацетата). Гидрирование (Pt из PtO_2) XVIII в нейтр. среде (CH_3OH) приводит к *транс-анти-цис*-пергидро-1-окси-4-оксофенантрену (XX), т. пл. 177—177,5° (из этилацетата-петр. эф.), а в лед. CH_3COOH — к *транс-анти-цис*-пергидро-1,4-диоксифенантрену (XXI), т. пл. 208—210° (из этилацетата). XX и XXI под действием CrO_3 в CH_3COOH образуют V, т. пл. 107—109°. Пропусканием через щел. Al_2O_3 V превращен в смесь III и IV. XX, XXI и V конфигурации приписаны, исходя из конфигураций III и XVIII. Так как кетоны III, IV, V и VI все имеют *цис*-сочленение ядер *B* и *C*, а конфигурации III, V и VI установлены выше, то методом исключения конфигурация IV должна быть *цис-анти-цис* (заместители у $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$) в *П*-положении). Ранее (часть 1) восстановлением (Zn в CH_3COOH) XI был получен *транс-анти*- $\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксофенантрен (XXII). XXII получен также при кипячении I в лед. CH_3COOH. В настоящей работе I превращен в XXII, т. пл. 139—140° (из петр. эф.), ИК-спектр 820 *см*$^{-1}$, пропусканием бензольного р-ра через щел. Al_2O_3. Восстановлением XXII ($LiAlH_4$) получены три стереоизомерных *транс-анти*- $\Delta^{9(14)}$-додекагидро-1,4-диоксифенантрена: XIX, (XXIII), т. пл. 217—218° (из сп.-этилацетата), и (XXIV), т. пл. 187—188° (из этилацетата), отличающиеся друг от друга конфигурацией у $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$. Гидрирование XXII (Pd/$SrCO_3$, потом Pt из PtO_2 в CH_3OH) приводит к *транс-анти-транс*-пергидро-4-окси-1-оксофенантрену (XXV), т. пл. 138—140° (из этилацетата-петр. эф.); ацетат, т. пл. 106—108°; *n*-толуолсульфонат, т. пл. 142—143°. Окисление XXV (CrO_3 в CH_3COOH) приводит к II, т. пл. 111—112° (из петр. эф.). Строение XXV доказано превращением его в 1-метилфенантрен, т. пл. 119—120°; стифнат, т. пл. 149—150°. Так как для V уже доказана *транс-анти-цис*-конфигурация, то для II (а следовательно и XXV), полученного тоже из *транс-анти*-$\Delta^{9(14)}$-исходного, остается единственная возможная конфигурация — *транс-анти-транс*. II и XXV очень стабильны: XXV не изменяется при кипячении с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH, C_2H_5ONa в C_2H_5OH, *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH; II не изменяется на Al_2O_3, в холодной конц. H_2SO_4 или разб. $HClO_4$ в этилацетате. При восстановлении II (Pt из PtO_2 в CH_3OH) образуется XXV. Гидрирование XXII в CH_3COOH над Pt (из PtO_2) приводит к четырем пергидро-1,4-диоксифенантренам. Три из них при окислении (CrO_3 в CH_3COOH) переходят в V и, следовательно, имеют *транс-анти-цис*-конфигурацию: (XXVI), т. пл. 184—185°, выход 2%; XXI, выход 13%, и (XXVII), т. пл. 201°, выход 34%; а четвертый (XXVIII) окисляется в II, т. е. имеет *транс-анти-транс*-конфигурацию, т. пл. 194—195°, выход 18%. XXVIII является стереоизомером *транс-анти-транс*-пергидро-1,4-диоксифенантрена (XXIX), т. пл. 190—191° (из этилацетата), полученного гидрированием (2%-ная Pt/$SrCO_3$ в CH_3OH) XXIII. Окисление (CrO_3 в CH_3COOH) XXIX приводит к II. V гидрированием (Pt из PtO_2 в CH_3OH) был превращен в *транс-анти-цис*-пергидро-1-оксофенантрен (XXX), т. пл. 144—145° (из бзл.-петр. эф.), отличающийся от XX только тем, что в XX OH-группа занимает *П*-положение, а в XXX — *Э*-положение. Положение OH-группы именно у $C_{(1)}$ в XXX установлено только по аналогии с XX. Строение XXX подтверждено тем, что CrO_3 в CH_3COOH переводит его в V. Нагревание с 10%-ным спирт. р-ром KOH не действует на XXX. Таким образом, VI, III, V и II при гидрировании в мягких условиях дают только по одному оксикетону. Превращением в соответствующий метилфенантрен доказано, что в случае VI (часть I) и II восстанавливается 4-CO-группа, а в случае III—1-CO-группа. Так как в первую очередь восстанавливается пространственно менее затрудненная CO-группа, авторы показывают, что в некоторых случаях можно, изучив стереохимию молекулы, предсказать направление восстановления. Приведено две системы доказательств. Первая, основанная на изучении молекулярных моделей, причем предварительно нужно определить наиболее вероятную конформацию углеводорода, исходного по отношению к изучаемому кетону. Наиболее выгодна конформация, при которой наибольшее число заместителей при центральном кольце *B* экваториально (C-атомы колец *A* и *C* рассматриваются как заместители кольца *B* (Johnson W. S., Experientia, 1951, 7, 315). Результаты такого рассуждения совпадают с эксперим. данными для III, II и V, но для IV одинаково вероятны две конформации. Одна из них подтверждается энергетич. данными (см. РЖХим, 1954, 28694). Согласно другой системе доказательств в III, V и II кольца *A* и *B* рассматриваются как *транс*-декалиновая система, к которой применимы все рассуждения, применимые к циклогексану (РЖХим, 1954, 42858). Тогда в III $C_{(5)}$ — *П*-заместитель, $C_{(8)}$— *Э*-заместитель, а в V наоборот. Иначе говоря, в III *П*-заместитель стоит в β-положении к 4-CO-группе и затрудняет ей доступ к катализатору. Модель показывает, что в V *П*-заместитель в γ-положении все же может создавать пространственные препятствия. В II нет *П*-заместителей, кроме H-атомов, и избирательное восстановление 4-CO-группы отнесено за счет сил Ван-дер-Ваальса. Для VI возможны две одинаково выгодные конформации (в *Э*-положении $C_{(4)}$ и $C_{(8)}$, или $C_{(1)}$ и $C_{(5)}$). Эксперим. данные подтверждают первую конформацию и, следовательно, при образовании VI из I (гидрирование 9,(14)-двойной связи) происходит обращение. Авторы предполагают, что VII в противоположность VI не имеет одной наиболее выгодной конформации. Хотя VII образуется из XII, но в противоположность XII у VII легко бензоилируются обе OH-группы, и он легко дает диэфир с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$. Окисление VII не стереоспецифично. Так с CrO_3 в пиридине VII образует *цис-син-цис*-пергидро-1-окси-4-оксофенантрен (XXXI), т. пл. 123—124° (дает XX под действием спирт. р-ра KOH), VI (при хроматографировании на Al_2O_3 превращается в II и IV) и, вероятно, VIII (изомеризуется в IX). Окисление по Оппенауеру дает те же результаты. Совокупность приведенных данных показывает, что II является наиболее устойчивым, а VI — наименее устойчивым стереоизомером. Эксперим. данные, сведенные ниже, позволяют сделать вывод и об относительной устойчивости остальных стереоизомеров: 1) полное превращение VI в III+IV (*транс-син-цис*, *цис-анти-цис* $>$ *цис-син-цис*); 2) преобладающее превращение V в III+IV (*транс-син-цис*, *цис-анти-цис* $>$ *транс-анти-цис*); 3) стабильность II (*транс-анти-транс* $>$ *цис-анти-транс*, *цис-син-транс*, (*транс-син-транс*); 4) превращение VIII в IX (*транс-син-цис* $>$ *цис-син-цис*; 5) превращение XXXI в XX (*транс-анти-*

цис>*цис-син-цис*); 6) стабильность **XIV** (*транс-син-цис*>>*цис-анти-цис*); 7) стабильность **XXV** (*транс-анти-транс*>*цис-анти-транс*); 8) (стабильность **XXX** (*транс-анти-цис*>*цис-син-цис*). Из этого выведен ряд относительной стереохим. устойчивости (см. выше). Часть II, J. Chem. Soc., 1952, 1610. Н. В.

61371. Напряжение в 6,8-тиоктовой кислоте. Саннер (Strain in 6,8-thioctic acid. Sunner S.), Nature, 1955, **176**, № 4474, 217 (англ.)

Чтобы исследовать энергию напряжения в 1,2-дитиациклопентане (**I**), калориметрически измерялись теплоты окисления ряда меркаптанов в циклич. дисульфиды и дисульфиды с прямой нормальной цепью. Ниже приведены изученные в-ва и $-\Delta H$ (*ккал. моль*$^{-1}$): пропантиол-1 (**II**), 4,5-дитиаоктан, 29,85; пентантиол-1 (**III**), 6,7-дитиадодекан, 29,85; бутандитиол-1,4, 1,2-дитиациклогексан (**IV**), 29,45; 1,3-пропандитиол, **I**, 25,75; 6,8-димеркаптооктановая к-та, тиоктовая к-та (**V**) 26,20. Приняв теплоты окисления **II** и **III** за стандарт, вычислили напряжение в **I**, равное 4 *ккал*, а в **V** на 0,5 *ккал* меньше в связи с заместителями, которые стабилизируют напряжение кольцевой структуры. Напряжение в шестичленном цикле **IV** значительно меньше и приблизительно равно 0,5 *ккал*. М. М.

61372. Гиперконъюгация в димере кетена. Уайли (Hyperconjugation in ketene dimer. Wiley Richard H.), Science, 1955, **121**, № 3143, 436—437 (англ.)

Для объяснения механизма р-ций дикетена на основе его лактонной структуры допускается существование иона ацилония, образование которого из лактона объясняется гиперконъюгацией. Е. Л.

61373. Синтез и свойства некоторых производных бензимидазола. Взаимодействие *о*-фенилендиамина с некоторыми карбоновыми кислотами. Порай-Кошиц Б. А., Хархарова Г. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2138—2143

Изучалась реакционная способность (РС) ряда карбоновых к-т: антраниловой, *п*-аминобензойной, *м*-аминобензойной, никотиновой, уксусной, гидрокоричной, фенилуксусной, бензойной, *п*-хлорбензойной, муравьиной, миндальной и анисовой при взаимодействии их с *о*-фенилендиамином (150—160°, 5 час.) и влиянием на РС конц-ии HCl. Мерой РС служил выход соответствующего бензимидазола. Увеличение конц-ии HCl повышает РС к-т до определенного предела, после чего РС падает. Реакционная способность ароматич. к-т меньше, чем жирных и жирноароматич. к-т. В случае аминобензойных к-т РС увеличивается с увеличением их константы диссоциации. М. Ч.

61374. Величины σ Гаммета для групп NH_2 и NH_3^+. Равновесие образования амфотерных ионов в растворах ароматических аминокислот. Вилли, Мейер (Die Hammett'schen σ-Werte der Gruppen —NH_2 und —NH_3^+. Zwitterionen-Bildungsgleichgewichte in Lösungen aromatischer Aminosäuren. Willi A. V., Meier Walter), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 318—322 (нем.; рез. англ.)

Методом потенциометрич. титрования со стеклянным электродом определены константы ионизации некоторых замещ. бензойных к-т, замещ. анилинов и *м*-и *п*-фенилендиамина в 0,1 н. водн. р-ре KCl при 20°. По этим данным и константам σ Гамметта найдены значения ρ и pK_0 для замещ. бензойных к-т (0,941 и 4,009) и замещ. анилинов (2,973 и 4,712) и величины σ для групп: *п*-NH_2= — 0,426; *м*-NH_3^+ = + 0,643 и *п*-NH_3^+= = + 0,485, которые, в свою очередь, использованы для вычисления парц. констант ионизации двух таутомерных форм ароматич. аминокислот и для определения константы таутомерного равновесия (K_T) амфотерный ион ⇄ незаряженная аминокислота. Получены следующие значения K_T: *м*-аминобензойная к-та 2,06, 2,03 и 1,95; *п*-аминобензойная к-та 0,107 и 0,104 и *п*-аминосалициловая к-та 0,678 и 0,698. Г. Б.

61375. Реакция между окисями алкенов и аминами. V. Соотношение между строением и константой скорости. Ханссон (The reaction between amines and alkene oxides. V. A relation between structure and velocity constants. Hansson Jan), Svensk kem. tidskr., 1954, **66**, № 12, 351—358 (англ.)

Сделана попытка описать связь реакционной способности реагента с его строением при помощи ур-ния, аналогичного ур-нию Гамметта: $\lg K - \lg K_0 = r \cdot s$ (1), где K_0 — константа скорости или равновесия для незамещ. соединения, K — тоже для замещ. r — константа, характеризующая тип р-ции; s — константа, характерная для данного заместителя; если оба реагирующих соединения являются замещ. $s = s_1 + s_2$; для незамещ. соединения $s = 0$. Показано, что величины s для окисей олефинов (**I**) (s_0) и аминов (**II**) (s_a) сохраняют постоянство для одного и того же заместителя, независимо от второго компонента р-ции в р-циях **I** с **II** в воде при 20° С (р-ция А). Исключение составляют р-ции триметил- и триэтиламина с окисью этилена. Аномально большие s_a в этом случае автор относит на счет изменения пространственных условий при р-ции и вводит в ур-ние (1) поправку t на стерич. затруднения: $\lg K - \lg K_0 = r(s_0 + s_a) + t$. Из данных по кинетике р-ции А вычислены величины s_a, равные для заместителей у **I**: CH_3 0,94; $(CH_3)_2$ 1,47; $(CH_3)_3$ 2,23; C_2H_5 0,74; $(C_2H_5)_2$ 0,63; $(C_2H_5)_3$ 0,36; пиридил 0,14; $(CH_3)_2(C_2H_5)$ 1,70; $(CH_3)(C_2H_5)_2$ 1,08; $(CH_3)_2$(*н*-C_3H_7) 1,61; $(CH_3)_2$(*изо*-C_3H_7) 1,13; $(CH_3)_2$-(*н*-C_4H_9) 1,65; и величины s_0 для **II**, равные при CH_3 0,02; CH_2OH 0,04; CH_2Cl 0,51. s_0 и s_a, вычисленные из данных по кинетике диссоциации **II** в воде (р-ция В), гидролиза алкилиодидов в водн.-спирт. р-рах (р-ция С), щел. гидролиза **I** в воде (р-ция Д), при 25° совпадают с вычисленными из р-ции А. r для р-ций В, С и Д равны —0,54; —0,34; 1,03, если принять, что для р-ции А $r = 1$. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 51515. Г. К.

61376. Сопряжение метилсульфонил- и нитрогруппы с меркаптогруппой в тиофенолах. Бордуэлл, Андерсен (Conjugation of methylsulfonyl and nitro groups with the mercapto group in thiophenols. Bordwell F. G., Andersen H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 23, 6019—6022 (англ.)

Определены константы кислотности замещ. тиофенолов XC_6H_4SH в 48% этаноле при 25° (перечисляются X, pK_a): *п*-CH_3, 8,03; *м*-CH_3, 7,96; H, 7,76; *п*-Br (**I**), 6,99; *м*-Br (**II**), 6,77, *м*-NO_2 (**III**), 5,90; *м*-CH_3SO_2 (**IV**), 5,88; *п*-CH_3SO_2 (**V**), 5,57; *п*-NO_2 (**VI**), 5,11. По этим значениям pK_a и по другим данным (Schwarzenbach, Egli, Helv. Chim. Acta, 1934, **17**, 1176) вычислены параметры ρ и pK_0 ур-ния Гамметта (2,578 и 7,699) и константы σ для *п*-CH_3SO_2 и *п*-NO_2-группы (0,82 и 1,00). Полученное значение σ для *п*-CH_3SO_2 значительно больше σ, вычисленной из кислотности бензойных к-т, но меньше величины, полученной из измерения p*K* фенолов или анилинов, что по мнению авторов объясняется различной степенью резонансного взаимодействия, в котором играет роль расширение валентной оболочки серы до 10 электронов. Восстановление *п*-$BrC_6H_4SO_2Cl$ Zn дает **I** с выходом 51%, т. пл. 73—75°. **II** получен действием диазотированного *м*-броманилина на щел. р-р ксантогената K, выход 40% (неочищ.), т. кип. 123—124°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,6338. Аналогично синтезирован **III** из *м*-нитроанилина, выход 40% (неочищ.),

т. кип. ~200°/1 *мм.* **IV** получен восстановлением *м*-$CH_3SO_2C_6H_4SO_2Cl$ (0,03 моля) $LiAlH_4$ (0,1 моля), выход 1,05 *г*, т. кип.~ 200°/1 *мм.* Взаимодействием эквимолекулярных кол-в Br_2 и $C_6H_5SCH_3$ получен *п*-$BrC_6H_4SCH_3$ (выход 77%, т. пл. 37—38° (из сп.)), который нагреванием с H_2O_2 в CH_3COOH окислен в *п*-бромфенилметилсульфон (**VII**), выход 84%, т. пл. 102—104°. Длительное нагревание смеси **VII**, Na_2S и серы в воде переводит **VII** в дисульфид с выходом 68%, т. пл. 190—192°. Дисульфид при восстановлении глюкозой в щел. среде дает **V**, выход 40%, т. пл. 66—68° (из 75-ного сп.). **VI** получен восстановлением соответствующего дисульфида глюкозой, выход 32% (неочищ.), т. пл. 76—78° (из 50%-ного сп.). Г. Б.

61377. Полярные влияния при хлорировании атомарным хлором. Хельден, Койман (Polar effects in some atomic chlorinations. Helden R. Van, Kooyman E. C.), Recueil trav. chim., 1945, **73**, № 4, 269—278 (англ.)

Изучено действие атомарного хлора на CH_3-группу толуолов и на ряд алифатич. соединений общей ф-лы $(CH_3)_3CX$. Р-ция проведена при 80°, хлорирующий агент SO_2Cl_2. Характер влияния заместителя выражен отношением констант скорости удаления H: $RC_6H_4CH_3/C_6H_5CH_3$, (K_{Cl}), $RC_6H_4CH_3/C_6H_5C(CH_3)_3$ (K'_{Cl}) и $XC(CH_3)_3/C_6H_5C(CH_3)_3$ (K''_{Cl}). Значения K_{Cl} равны: при R=*п-трет*-C_4H_7 1,44, *п*-NO_2 0,06, *п*-CH_3NO_2 0,12, *м*-CN 0,16, *п*-COOH 0,30, *п*-Cl 0,35, H 1,00. Зависимость lg K_{Cl} от значений σ Гамметта выражается прямой линией с наклоном —1,5 (ρ_{Cl}). Величина K''_{Cl} также показывает почти линейную зависимость от разности lg констант диссоциации к-т XCH_2COOH и $C_6H_5CH_2COOH$, tg α = —0,4. Сопоставление полученных данных с предыдущими работами (см. РЖХим, 1953, 8223) показывает, что, при прочих равных условиях, величина полярного эффекта зависит от электроотрицательности атакующего радикала и проявляется в изменении энергии активации. Г. Б.

61378. О влиянии заместителей на химическую активность. V. О разложении азодиароилов под действием света. Хорнер, Науман (Über den Einfluß von Substituenten auf die chemische Reaktivität V. Zur Lichtzersetzung von Azo-diaroylen. Horner L., Naumann W.), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 2, 93—102 (нем.)

Отмечено, что электронодонорные заместители повышают, а электроноакцепторные — понижают устойчивость азодиароилов. Исследовано разложение азодиароилов облучением УФ-светом в р-ре C_6H_6 (4—6 час.). Азодибензоил (**I**) образует при этом трибензоилгидразин, C_6H_5COOH, немного дибензоилгидразина и следы бензила. N_2 почти не выделяется. Фотолиз азо-ди-*п*-хлорбензоила (**II**) идет с образованием N_2, *п*, *п'*-дихлорбензила (40%), три-(*п*-хлорбензоил) -гидразина (40%), *п*-ClC_6H_4COOH (20%) и следов ди-(*п*-хлорбензоил)-гидразина. При разложении *азо*-ди-*о*-хлорбензоила (**III**) образуются N_2, *о*, *о'*-дихлорбензил (55%), три-(*о*-хлорбензоил)-гидразин (25%), немного *о*-ClC_6H_4COOH и неизученное азотсодержащее в-во. В противоположность **II** и **III**, азодианизоил (**IV**) после 6 час. УФ-облучения разлагается только на 50%, образуя трианизоилгидразин и немного анисовой к-ты, азот не выделяется. Фотолиз *азо*-ди-*п*-толуила (**V**) протекает аналогично, основным продуктом р-ции является три-(*п*-толуил)-гидразин. Чтобы обнаружить возможно образующиеся при р-ции свободные радикалы использована их способность инициировать полимеризацию. В опытах разложения азодиароилов в р-рах мономерных стирола и акрилнитрила в атмосфере CO_2 на холоду и при нагревании, полимеризации не наблюдается. При фотолизе **I** и **II** в р-ре абс. C_6H_6 с акрилнитрилом в атмосфере сухого CO_2 обнаружена незначительная полимеризация (~2%), объясняющаяся, вероятно, побочными причинами. Описано разложение УФ-светом фенил-*азо*-трифенилметана. Найдены дифенил, трифенилметил (выделены в виде перекиси), трифенилметан, тетрафенилметан. Доказано, что при р-ции вначале образуются радикалы фенил и трифенилметил. Усовершенствован синтез азодиароилов путем дегидрирования диароилгидразинов газообразным Cl_2; выход составляет 50—65%. Таким методом получены **II**, выход 50—55%, т. пл. 147° (разл.); **III**, т. пл. 112—113°; **IV**, т. пл. 298°, **V**, т. пл. 118°. Сообщение IV см. Chem.Ber. 1952, 85, 993. А. К.

61379. Реакции свободных радикалов в растворах. III. Изучение реакций свободных радикалов с серой. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., Тихомолова М. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1387—1394

Изучены р-ции метильного, этильного, изопропильного и аллильного свободных радикалов с S и полисульфидами. В качестве источника свободных радикалов были использованы алкилфенилтриазены и азобензол (механизм р-ции см. сообщение II, РЖХим, 1955, 40009). В качестве р-рителя был выбран изопропилбензол (**I**), чтобы оценить конкурирующие р-ции свободных радикалов с S и с р-рителем. Р-р 3,8 мол.% триазена и S (6—8 молей на 1 моль триазена) в **I** нагревают при 112% до прекращения выделения газа. Показано, что свободные радикалы почти полностью улавливаются S с образованием алкилполисульфидов, которые являются первичными продуктами р-ции и не зависят от присутствия побочных продуктов р-ции аминов в реакционной среде. Указанные радикалы сильно различаются по своей активности в р-ции отрыва H от **I** и мало отличаются в р-ции с S в связи с более низкой энергией активации этой р-ции. При р-ции аллильного радикала с S образуются диаллилполисульфиды с низким выходом, что объясняется неустойчивостью этих продуктов. При взаимодействии азобензила с S (1 : 13,7) образуется H_2S, выход 81—87%, и бензальдазин (**II**), выход 51%. Образование H_2S и **II** является следствием окисления азобензила S. Авторы высказывают предположение о том, что подобные р-ции дегидрирования возможны и в каучуках, содержащих диаллильные группировки. Показано, что при р-ции метильного радикала с S в присутствии меркаптанов (или H_2S) происходит отрыв водорода от меркаптана (или H_2S) с образованием углеводородов и радикалов RS·(или·SH). Изучена р-ция метильного радикала с полисульфидами (дилаурилтетрасульфидом и дибензилтетрасульфидом), которая подтвердила, что образующиеся в процессе р-ции полисульфиды реагируют со свободными радикалами также, как и элементарная S. На примере диметилполисульфида с помощью S^{35} показано, что в данных условиях образуются молекулы диметилполисульфида, в среднем содержащие 6 атомов серы. В. В.

61380. Гомолитическое ароматическое замещение. Сообщение IX. Исследование конкурирующего арилирования хлорбензола и нитробензола *п*-хлорфенил-радикалами. Кадоган, Хей, Вильямс (Homolytic aromatic substitution. Part IX. Competitive experiments on the arylation of chlorobenzene and nitrobenzene with *p*-chlorophenyl radicals. Cadogan J. J. C., Hey D. H., Williams Gareth H.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1425—1428 (англ.)

Изучено гомолитич. арилирование *п*-хлорфенил-радикалами (из перекиси *п*-хлорбензоила) смеси нитробензола (**I**) с хлорбензолом (**II**) и **I** с C_6H_6 и найдены отношения констант скоростей (*k*) р-ций: для **I**/**II** *k* = = 1,49, а для **I**/C_6H_6 *k* = 1,53. Полученные *k* ниже,

чем для р-ций с фенилрадикалами (I/II $k = 2{,}78$; I/C_6H_6 $k = 4{,}0$), определенные ранее (J. Chem. Soc., 1952, 2094). Это объясняется электрофильным характером *п*-хлорфенильного радикала, вызванным индуктивным эффектом атома Cl. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 50610. Г. П.

61381. Органические ионные реакции. Меервейн (Organische Ionenreaktionen. Meerwein Hans), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 14/15, 374—380 (нем.)

Соединения, содержащие COR-группу (эфиры, ацетали и ортоэфиры карбоновых к-т), образуют с BF_3 и $SbCl_5$ комплексы, способные в некоторых случаях ионизироваться по C — OR-связи с образованием иона карбония (или оксония в результате стабилизации иона карбония). Это подтверждается тем, что образующиеся одновременно анионы $(ROBF_3)^-$ (I) и $(ROSbCl_5)^-$ (II) диспропорционируются с образованием устойчивых анионов BF_4^- и $SbCl_6^-$. Автор считает, что способность к ионизации комплексов растет с ростом электронной плотности при C-атоме, несущим OR-группу, и с увеличением стабильности возникающего катиона. Р-ция протекает в три стадии $>C(OR)_2 + BF_3 \xrightarrow{1} >C(OR)O(R) \rightarrow BF_3 \xrightarrow{2} [>COR]^{\oplus} ROBF_3^-$; $3(ROBF_3)^- + BF_3 \xrightarrow{3} 3[BF_4]^- + B(OR)_3$. Третья стадия определяет скорость р-ции. Аналогично проходит р-ция для $SbCl_5$. При помощи этого метода получено большое кол-во оксониевых солей из ацеталей и ортоэфиров, по схемам $C_6H_5CH(OCH_3)_2 + SbCl_5 \rightarrow [C_6H_5CH = OCH_3] \cdot SbCl_6$ (выход 73%), $C_6H_5CH = CH - CH(OCH_3)_2 + BF_3 \rightarrow [C_6H_5CH = CH - CH = OCH_3] \cdot BF_4$ (57%); $(C_6H_5)_2C(OCH_3)_2 + SbCl_5 \rightarrow [(C_6H_5)_2C = OCH_3] \cdot SbCl_6$ (97%); $(CH_3)_3C - C(CH_3)(OCH_3)_2 + BF_3 \rightarrow [(CH_3)_3C - C(CH_3) = OCH_3] \cdot BF_4$ (54%). При действии BF_3 на 2-алкокси-1,3-диоксоланы (A) оксониевые соединения получаются с выходами 1) при $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R = CH_3$, 93,2%; $R = C_2H_5$, 96%; $R = C_6H_5$, 89%; 2) при $R = R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$, 97%; 3) при $R = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$, 56%; 4) $R = R_4 = H$, $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, 66,5%; 5) $R = H$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, 63,5%. Комплексы A с BF_3 не ионизируются по $C - OC_2H_5$-связи и следовательно образование оксониевых соединений не имеет места при 6) $R = R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; 7) $R = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = CH_3$; 8) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R = CH_2Cl$; 9) $R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = CH_2Cl$, $R = CH_3$. Эти данные согласуются с положением о том, что для ионизации C — — OR-связи необходима достаточно большая электронная плотность при C-атоме. Этому способствует также увеличение электронной плотности у атомов 1 и 3. При р-циях с $SbCl_5$ достаточна меньшая электронная плотность при C. Так A (где $R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = CH_2Cl$, $R = CH_3$) с $SbCl_5$ образует соответствующую оксониевую соль (выход 21%). Окись этилена взаимодействует с этилформиатом в присутствии каталитич. кол-в BF_3 с образованием A ($R = R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$). С эквимолекулярным кол-вом BF_3 образуется комплексное соединение. С этилацетатом реагирует окись и эпихлоргидрин в присутствии эквимолекулярных кол-в BF_3 с образованием борфторидных комплексов соответственно A ($R = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = CH_3$) и A ($R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = CH_2Cl$, $R = CH_3$). Взаимодействие $SbCl_5$ с ортоэфирами является новым простым методом получения триалкилоксониевых солей. $Cl_5Sb \leftarrow O(C_2H_5) - CH(OC_2H_5)_2 + O(C_2H_5)_2 \rightarrow Cl_5Sb^- - OCH(OC_2H_5)_2 + (O(C_2H_5)_3)^+$; $Cl_5Sb^-OCH(OC_2H_5)_2 + SbCl_5 \rightarrow Cl_4SbOCH(OC_2H_5)_2 + (SbCl_6)^- \rightarrow HCOOSbCl_4 + (C_2H_5)_2O + (SbCl_6)^-$. Доказательством быстрого диспропорционирования анионов I и II, возникающих в ходе ионных р-ций, являются, по мнению автора, данные по образованию нитрилиевых солей при взаимодействии *о*-метилового эфира бензофеноноксима с $SbCl_5$ и бензофенолоксима (III) с BF_3 (схемы 1 и 2): 1) $(C_6H_5)_2C = NOCH_3 \xrightarrow{SbCl_5} [(C_6H_5)_2CNO(\rightarrow SbCl_5)CH_3] \rightarrow [(C_6H_5)_2C = N]^+ + [CH_3OSbCl_5]^- \rightarrow [C_6H_5C \equiv N - C_6H_5]^+ [SbCl_6]^-$; 2) $(C_6H_5)_2C = NOH \xrightarrow{BF_3} (C_6H_5)_2C = NOH \rightarrow BF_3 \xrightarrow[BF_3]{130^\circ} (C_6H_5C \equiv NC_6H_5) \cdot BF_4$. Автор приводит новые данные о механизме бекмановской перегруппировки III в присутствии каталитич. кол-в $SbCl_5$ или N-фенилбензонитрилийгексахлорантимоната. З. П.

61382. Взаимодействие между анисовой кислотой и этиловым эфиром анисовой кислоты в 100%-ной серной кислоте. Брэдли (Reactions of anisic acid and ethyl anisate in 100% sulfuric acid. Bradley Arthur), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2888—2890 (англ.)

Фактор *i* анисовой к-ты (I) в 100%-ной H_2SO_4 увеличивается за 4 часа от 3,0 до 3,9 при 50°. Процент возвращенной I уменьшается с увеличением времени р-ции до 0. Эфиры анисовой к-ты в 100%-ной H_2SO_4 способны превращаться в I, при этом трихлорэтиловый эфир анисовой к-ты (II) уже за 2 мин. превращается на 80% в I при 25°. Одновременно имеет место р-ция сульфирования. С целью выяснения причины высокого значения *i* авторы измерили *i* при 10°, когда побочные р-ции сульфирования I и ацидолиз эфиров I идут медленно. В этих условиях для I $i = 3{,}1$ через 90 мин., причем 63% I возвращается из р-ции. Для II $i = 3{,}0$ за 60 мин., при этом образуется лишь 9% I. На этом основании авторы считают, что такой высокий *i*-фактор не может быть объяснен только сульфированием I или ацидолизом и сульфированием II и видят объяснение этому в образовании также дипротонированного иона $H\overset{+}{O}(CH_3)C_6H_4C(CH_3) = \overset{+}{O}H$ (*A*) аналогично тому, как это имеет место для *п*-метоксиацетофенона (III). Сульфированные эфиры не дают *A*, вероятно из-за внутримолекулярной водородной связи. Даны кривые зависимости *i* от времени р-ции для I, II, III, *п*-диметилоксибензола и изопропилового эфира бензойной к-ты. З. П.

61383. Стерические эффекты в реакциях отщепления. III. Влияние стерических факторов алкильных заместителей на степень и направление мономолекулярного отщепления при сольволизе вторичных алкилброзилатов. Браун, Накагава (Steric effects in elimination reactions. III. The effect of the steric requirements of alkyl substituents upon the extent and direction of unimolecular elimination in the solvolysis of secondary alkyl brosilates. Brown Herbert C., Nakagawa M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3614—3619 (англ.)

Исследовалась р-ция сольволиза алкилброзилатов $RCH_2CH(OSO_2C_6H_4Br)CH_3$ (I). В отличие от *трет*-алкилгалогенидов, во всех I отщепление протекает согласно правила Зайцева; влияние R сказывается

на направление р-ции в сторону образования *цис*- или *транс*-алкенов-2. Скорость гидролиза возрастает с усложнением R. Для **I** R = CH_3, $k_1 = 1{,}29 \times 10^{-4}$ $сек^{-1}$.; C_2H_5 $1{,}23 \times 10^{-4}$; *изо*-C_3H_7 $1{,}13 \times 10^{-4}$; $(CH_3)_3C$ $2{,}64 \times 10^{-4}$. Соотношения алкенов-1 к алкенам-2 соответственно для R = C_2H_5 0,19; *изо*-C_3H_7 0,25; $(CH_3)_3C$ 0,32. Выход олефинов (в %): R = C_2H_5 31,5; *изо*-C_3H_7 46,5; $(CH_3)_3C$ 68. Полученная смесь содержит *цис*- и *транс*-2-алкены-2 (в %): R = C_2H_5 35,5, 48,8; R = *изо*-C_3H_7 27,3, 53,0; R = $(CH_3)_3C$ 0,9, 74,8. Таким образом выход олефинов из *втор*-замещ. от CH_3 к $(CH_3)_3C$ возрастает в 2 раза, тогда как из соответствующих *трет*-замещ. в 12 раз, что связано с уменьшением пространственного влияния алкильных заместителей во *втор*-замещ. Продукты р-ции исследовались с помощью ИК-спектров. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 57902. Н. Г.

61384. Стерические эффекты в реакциях отщепления. IV. О влиянии перегруппировок на степень и направление мономолекулярного отщепления. Браун, Окамото (Steric effects in elimination reactions. IV. The question of rearrangements as a factor in the extent and direction of unimolecular elimination. Brown Herbert C., Okamoto J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3619—3623 (англ.)

Сольволиз 2-хлор-2,3,3-триметилпентана (**I**) и 3-хлор-2,2,3-триметилпентана (**II**) протекает без перегруппировки. В 80%-ном ацетоне из **I** образуется 20% 2,3,3-триметилпентанола-2 и 50% 2,3,3-триметилпентена-1 (**III**); из **II** — 18% 2,3,3-триметилпентанола-3 и 58% олефина, который при обработке HCl дает исходный **II**. В 80%-ном спирте из **I** образуется 58% **III**. Полное отсутствие перегруппировки указывает, что синартетич. эффект (РЖХим, 1955, 37144) не влияет на скорость и направление сольволиза. Наблюдаемые особенности этой р-ции (см. часть I—III) объясняются пространственными влияниями. Н. Г.

61385. Стерические эффекты в реакциях отщепления. V. Влияние стерических напряжений на степень и направление мономолекулярного отщепления. Роль стерических напряжений в реакциях высокоразветвленных ионов карбония. Браун, Моритани (Steric effects in elimination reactions. V. The importance of steric strains in the extent and direction of unimolecular elimination. The role of steric strains in the reactions of highly branched carbonium ions. Brown Herbert C., Moritani Ichiro), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3623—3628 (англ.)

Авторы подводят итог исследованиям, освещенным в предыдущих сообщениях и защищают выдвинутые ими ранее теоретич. соображения (Brown H. C. и др., Science, 1946, **103**, 385; J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1223; РЖХим, 1954, 19743) о важной роли стерич. напряжений в р-циях мономолекулярного отщепления и оспаривают критику данного положения (РЖХим, 1955, 37144). В качестве примера приводятся данные сольволиза $(CH_3)_3CCCl(CH_3)_2$ и $(CH_3)_3CCl$ в 80%-ном этаноле. В первом случае выход олефинов равен 61%, во втором — 16%, тогда как в первом случае имеется 6 водородных атомов, способных к отщеплению, во втором — 9. С другой стороны, чем выше разветвление у сильно замещ. *трет*-алкилкарбониевых ионов, тем ниже скорость замещения и тем выше скорость отщепления, что объясняет возрастание выхода олефинов с возрастанием разветвленности. Авторы указывают, что теория стерич. напряжений дает удовлетворительное объяснение фактам необычного поведения высокоразветвленных карбониевых ионов в р-циях ионизации, замещения, перегруппировок и отщепления. Н. Г.

61386. Проблема переходного состояния с водородной связью в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Хоторн (The question of hydrogen bonded transition states in nucleophilic aromatic substitution reactions. Hawthorne M. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6358—6360 (англ.)

Экспериментально установлено, что значения констант скорости ($к \cdot 10^4$ л/моль·мин) замещения хлора *о*-(**I**) и *п*-(**II**)-нитрохлорбензола пиперидином (**III**) при 116° в р-ре ксилола составляют: **I** 242, **II** 3,02 и не изменяются при применении N-дейтеропиперидина (**IV**) вместо **III**. На основании отсутствия изотопного эффекта сделан вывод о том, что образованием водородной связи в переходном состоянии (ПС) нельзя объяснить повышенную скорость р-ции в случае **I**. Предполагается, что р-ция протекает через промежуточный комплекс с близким к тетраэдрич. расположением соседей С-атома, при котором происходит замещение. Благодаря этому в случае **II** в ПС становится возможным копланарность NO_2-группы с кольцом, затрудненная в исходном состоянии отталкиванием между Cl и NO_2. Предполагается, что энергия ПС в случае **I** и **II** одинакова, разница в энергиях активации объясняется разностью свободной энергии молекул **II** и **III** в основных состояниях. Скорость р-ции изучалась потенциометрич. титрованием образцов р-ром 0,1 *M* HCl в CH_3COOH в присутствии стеклянного и Ag/AgCl электродов. **IV** приготовлен обменом **III** с D_2O в присутствии D_3PO_4 при нагревании в течение 3 часов. И. М.

61387. S_N-Механизм реакций в ароматических соединениях. Часть XIII. Болто, Миллер (The S_N-mechanism in aromatic compounds. Part XIII. Bolto Brian A., Miller Joseph), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 558—562 (англ.)

Изучено различие в поведении ионов аммония и сульфония ароматич. ряда при взаимодействии с роданионом. CNS^- с ионами *п*-нитрофенилдиметилсульфония (**I**) и *п*-нитрофенилтриметиламмония (**II**) в абс. CH_3OH реагирует с образованием метилтиоцианата, *п*-нитротиоанизола и *п*-нитродиметиланилина соответственно. В CH_3OH константы скорости ($мол^{-1} \cdot сек^{-1}$): **I**—$7{,}75 \cdot 10^{-4}$ (25°), *E* 23,0 *ккал*, lg B 11,7; **II** — $1{,}655 \cdot 10^{-3}$ (100°), *E* 29,0 *ккал*; lg B 14,2. Сульфоний-ион реагирует значительно быстрее. Это объяснено тем, что атом серы может удерживать на внешней электронной оболочке 10 электронов, поэтому образуется неустойчивый комплекс с 10 электронами (типа $ArS(CH_3)_2SCN$), за счет чего понижается энергия активации. Исследовано также влияние р-рителя (Hughes, Ingold, J. Chem. Soc., 1935, 244). Часть XII см. РЖХим, 1956, 57898. В. Р.

61388. S_N-Механизм реакций в ароматических соединениях. Часть XIV. Болто, Миллер, Вильямс (The S_N-mechanism in aromatic compounds. Part XIV. Bolto Brian A., Miller Joseph, Williams Vincent A.), J. Chem. Soc., 1955, Aug. 2926—2929 (англ.)

В развитие прежних исследований (J. Chem. Soc., 1952, 3552, РЖХим, 1956, 32340) изучена кинетика замещения галоида X в ортогалогеннитробензолах *о*-$XC_6H_4NO_2$, где X = F (**I**), Cl (**II**), Br (**III**), J (**IV**), метилат-ионом в абс. метаноле в интервале т-р 0—148°. Значения *E* (*ккал*) и lg *B* для бимолекулярных констант скорости р-ции составляют: **I** 19,7, 10,4; **II** 23,65, 10,4; **III** 25,55, 11,5; **IV** 26,5, 11,9. Падение скорости замещения в порядке **I**$\gg$**II**$>$**III**$>$**IV** может быть объяснено индуктивным эффектом галоида X, эксперим. значения *E* согласуются с вычисленными значениями электроотрицательностей и противодействующими факторами энергий связей. К аналогичному результату приводит сопоставление значений *E* с разностями энергий связи C — X в ароматич. и алифатич. соединении, что должно

быть справедливо, если связь C — X ароматич. молекулы в активированном комплексе переходит в связь C — X алифатич. типа. Сольватация частично образующегося в переходном состоянии иона X^- также благоприятствует замещению в порядке F>Cl>Br>J. Сравнение эксперим. данных для орто-серии (ОС) с соответствующими данными для пара-серии (ПС) показывает, что при том же порядке распределения скоростей замещения в ПС изменения значений E и lg B при переходе от F к J в ОС (6800 и 1,3) больше, чем в ПС (3800 и 0,55). При этом значения E и lg B в ОС для J и Br больше, а для F и Cl меньше соответствующих значений в ПС. Эти факты объясняются на основе хиноидной структуры переходного комплекса, где присоединяющийся метоксид-ион и образующийся ион X^- связаны с атомом углерода, при котором происходит замещение. Комплексам в ОС приписывается большая энергия делокализации и вместе с тем большее сжатие начального состояния по сравнению с комплексами в ПС. Предполагается, что отсутствие копланарности NO_2-групп в исходной молекуле в случае ОС не снижает способности молекулы переходить в активированное состояние, что подтверждается близкими значениями вычисленных стерич. индексов (J. Chem. Soc., 1952, 3550; РЖХим, 1954, 26940 (для **I**, **II**, **III** и **IV**. И. М.

61389. S_N-Механизм реакций в ароматических соединениях. Часть XV. Эпполетт, Миллер, Вильямс (The S_N-mechanism in aromatic compounds. Part XV. Heppolette Robert L., Miller Joseph, Williams Vincent A.), J. Chem. Soc., 1955, Aug, 2929—2931 (англ.)

Измерены скорости замещения хлора ионом CH_3O^- в 4-хлор-3-нитротолуоле (**I**), 2-хлор-5-нитротолуоле (**II**), 1-хлор-2-нитро-4-трифторметилбензоле (**III**), 1-хлор-4-нитро-2-трифторметилбензоле (**IV**) в среде абс. CH_3OH в интервале 0—140°. Полученные значения E (*ккал*) и lg B сопоставлены с соответствующими данными для *о*-хлор-нитробензола (**V**) и *n*-хлорнитробензола (**VI**), полученными в прежних работах (J. Chem. Soc., 1952, 3550): **I** 23,6, lg B 10,4; **II** E 24,0, lg B 11,2; **III** E 27,4, lg B 12,1; **IV** E 24,8, lg B 11,1; **V** E 19,7, lg B 10,6; **VI** E 20,6, lg B 11,1. Слабое дезактивирующее действие метильной группы в орто-пара-позициях приписано на основании сравнения с известным действием CH_3-группы при р-циях нитрования положительному электромерному эффекту, обязанному сверхсопряжению. Действие группы CF_3 в пара-положении по отношению к хлору, по мнению авторов, обязано ее отрицательному электромерному эффекту сверхсопряжения, повышение E при введении CF_3-группы в орто-позицию отнесено за счет отталкивания между электроотрицательными атомами F и CH_3O-ионом. И. М.

61390. Кинетика и механизм присоединения к олефиновым соединениям. Часть II. Присоединение хлора к аллиловому спирту. Промежуточные продукты принимают участие в электрофильных реакциях присоединения. Мар, Притчард (The kinetics and mechanisms of addition to olefinic substances. Part II. Addition of chlorine to allyl alcohol. The intermediates involved in electrophilic addition reactions. Mare P. B. D. de la, Pritchard J. G.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3990—3995 (англ.)

С целью выяснения возможности миграции OH-группы при присоединении хлора к аллиловому спирту (**I**) была кинетически изучена р-ция хлорирования **I** в насыщ. водн. р-ре NaCl. В результате р-ции образуется 2,3-дихлорпропанол-1, что доказывает отсутствие миграции OH-группы в положение $C_{(2)}$ в процессе р-ции при наличии избытка Cl-иона. Полученные результаты сравниваются с результатами взаимодействия хлористого аллила с HClO(часть I см. РЖХим, 1956, 57893). По мнению авторов р-ция хлорирования **I** идет через промежуточный карбониевый ион $[ClCH_2{-}CH^+CH_2OH]$; неспособность к миграции OH-группы по сравнению с хлором объясняется легкостью перемещения последнего. Г. К.

61391. 1,3-перемещения. II. Стереохимия перегруппировки α-алкоксистиролов. Уайберг, Роуленд (1,3-shifts. II. The stereochemistry of the rearrangement of α-alkoxystyrenes. Wiberg Kenneth B., Rowland Bertram I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1159—1163 (англ.)

Термическая перегруппировка оптически деятельных α-2-бутоксистирола (**I**) и α-фенэтоксистирола (**II**) при 200° в β-метилвалерофенон (**III**) и β-фенилбутирофенон (**IV**) сопровождается более чем на 95% рацемизаций. Аналогичная перегруппировка α-неопентоксистирола (**V**) приводит к γ, γ-диметилвалерофенону (**VI**). Установлено, что оптически деятельный **III** в условиях р-ции почти не изомеризуется, откуда следует, что мигрирующая группа в ходе перегруппировки отрывается от остальной части молекулы, существуя в виде карбониевого иона или свободного радикала. Радикальный механизм более вероятен, так как в присутствии перекиси ди-*трет*-бутила (**VII**) перегруппировка **I** в **III** происходит уже при 135°. При этом **VII** дает главным образом *трет*-C_4H_9OH, а не ацетон. Дифениламин, гидрохинон и тринитробензол не оказывают существенного тормозящего влияния на перегруппировку **I**. Измерены скорости перегруппировки **I** путем определения интенсивности поглощения **I** при 8,33 μ и **III** при 8,9 μ. Скорость р-ции сначала велика и затем постепенно падает, что указывает либо на наличие катализатора, теряющего свою активность после превращения 30% **I**, либо на ингибиторное действие продуктов р-ции. К смеси 29,3 *г* HgO, 20 *г* бутанола-2 (**VIII**), $[\alpha]^{25}D$ —2,89° (l 1) и 68,6 *г* J_2 добавляют (0°, 10—15 мин.) р-р 28,2 *г* стирола (**IX**) в 50 *мл* эфира, не содержащего перекисей, смесь встряхивают 2 часа, продукт р-ции кипятят 3 часа с 30 *г* KOH в 140 *мл* спирта и после обычной обработки выделяют **I**, выход 59%, т. кип. 106—110°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,5120, d^{25} 0,940, $[\alpha]^{25}D$ — 12,50° (l 0,5). Аналогично из 30,5 *г* α-фенэтилового спирта, $[\alpha]^{25}D$ — 5,18° (l 1) и 28,2 *г* **IX** синтезируют **II**, выход 47%, т. кип. 116—117°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5735, d^{25} 1,043, $[\alpha]^{25}D$ + 19,58° (l 0,5), а из 28,9 *г* неопентилового спирта и 34,3 *г* **IX** получают **V**, выход 76%, т. кип. 120—121°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,5061, d^{25} 1,174. В аналогичных условиях, но без применения эфира из 100 *мл* оптически недеятельного **VIII** и 42 *г* **IX** синтезируют рацемич. **I** с выходом 64%. 2-метил-1-бутилхлорид, $[\alpha]^{25}D$ + 1,46° (l 1) превращают карбонилированием по Гриньяру в 3-метилпентановую к-ту (выход 62%, т. кип. 88—91°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4142, d^{25} 0,923, $[\alpha]^{25}D$ + + 7,67° (l 1), хлорангидрид которой, при обработке $AlCl_3$ в C_6H_6 дает **III** (очищен через семикарбазон), т. кип. 118—120°/10 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ + 17,39° (l 1). Смесь 11 *г* пивалинового альдегида, 12,2 *г* ацетофенона, 75 *мл* спирта, 15 *мл* воды и 13 *мл* 10%-ного р-ра NaOH встряхивают 48 час.; после обработки выделяют пивальацетофенон (**X**), выход 52%, т. кип. 98—99°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5248. 4,5 *г* **X** в 15 *мл* абс. спирта гидрируют со скелетным Ni, продукт р-ции окисляют 2,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 15 *мл* воды и 1,7 *мл* конц. H_2SO_4 (нагревание 2 часа) и с водяным паром отгоняют **VI**, выход 24%, т. кип. 76—77°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5041; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—205°. 6,04 *г* **I** нагревают в запаянной ампуле в вакууме 3,5 часа при 190—200° и разгонкой выделяют **III**, выход 59% (76% считая на прореагировавший **I**); семикарбазон, т. пл. 180,8—181,1°. Аналогично (нагревание 1 час) из 8 *г* (—)-**I**, $[\alpha]^{25}D$ — 13,56°, (l 1) получают **III** (очищен через семикарбазон) с

$[\alpha]^{25}D + 0,16°$ (l 1). 10 *г* **I** и 1 *г* **VII** нагревают в атмосфере N_2 10,5 часа при 125—135° с отгонкой летучих продуктов, содержащих, судя по ИК-спектру, *трет*-C_4H_9OH. Из реакционной смеси разгонкой выделяют 5,5 *г* **III**. В тех же условиях, но в отсутствие **VII**, **I** не изменяется. 0,98 *г* **II**, $[\alpha]^{25}D + 19,58°$ (l 0,5) нагревают в эвакуированной запаянной ампуле 3 часа при 200°; выделяют **IV**, выход 0,95° *г*, т. пл. 72,4—73,0°, $[\alpha]^{25}D + 0,01°$ (l 1, c 7,90, в CH_3CN). Аналогично (230—240°, 7 час.) 2,4 *г* **V** превращают в **VI**. Л. Б.

61392. 1,3-перемещения. III. Кинетика термической перегруппировки бензанилиминофениловых эфиров. Уиберг, Роуленд (1,3-shifts. III. The kinetics of the thermal rearrangement of phenyl benzanilimino ethers. Wiberg Kenneth B., Rowland Bertram I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2205—2209 (англ.)

Изучена кинетика перегруппировки бензанилиминофениловых эфиров (БИЭ) в N-фенилбензанилиды (БА): $C_6H_5O - C(C_6H_5) = NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5C(=O)N(C_6H_5)_2$. БИЭ были получены действием фенолятов натрия на бензанилиминохлориды. Синтезированы следующие орто- и пара-замещ. в связанном с кислородом фенильном кольце БИЭ (последовательно перечислены заместитель, выход в %, т. пл. в °С): незамещ., 64, 104,2—105; *о*-CH_3, 46, 73,4—73,8; *м*-CH_3, 60, 62,7—63,2; *п*-CH_3, 64, 58,8—59,8; *п*-C_2H_5, 15, 42,7—43,3; *о-изо*-C_3H_7, 58, 76,2—76,7; *п-изо*-C_3H_7, 39, 65,3—65,8; *о-трет*-C_4H_9, 40, 90,7—91,1; *п-трет*-C_4H_9, 57, 97,2—97,6; *о*-Cl, 37, 85,7—86,1; *п*-Cl, 57, 90,0—90,6; *п*-Br 51, 88,0—83,8; *п*-CH_3CO, 45, 94,4—94,9; *о*-NO_2, 54, 109,6—112; *п*-NO_2, 73,0—73,8; *о*-CH_3O, 112,6—112,8; *п*-CH_3O, 66, 77,4—78,4; *п*, *п'*-дихлор, 60, 65,7—66,5. Синтезирован также бензанилимино-*втор*-бутиловый эфир, выход 40%, т. кип. 125—126°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5623, d^{25} 1,022. Перегруппировка проводилась в $(C_6H_5)_2O$ в интервале т-р 230—280°. Скорость р-ции определялась по уменьшению конц-ии БИЭ, который является более сильным основанием, чем БА; смесь титровалась потенциометрически в лед. CH_3COOH 0,1 *M* р-ром $HClO_4$. Определены константы скоростей р-ций для 15 БИЭ, и для некоторых из них вычислены энтропия и энтальпия активации (последовательно перечислены заместитель, $k_{255°} \cdot 10^5$ сек$^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger}$ *ккал*, $\Delta S^{\ddagger}$ *кал/моль град.*) : *о-трет*-C_4H_9, 2,30, 36,7±0,9,—11,6±2; *п*-CH_3, 3,55, 37,2,—9,7; незамещ., 7,66, 37,7,—7,2; *о*-CH_3, 8,87, 39,5,—3,6; *п*-Cl, 13,8, 37,4,—6,7; *п*-CH_3O, 1,60; *п*-C_2H_5, 3,69; *п-изо*-C_3H_7, 3,79; *п-трет*-C_4H_9, 3,82; *о-изо*-C_3H_7, 6,75; *м*-CH_3, 7,11; *о*-CH_3O, 8,54; *п*-Br, 18,1; *о*-Cl, 64,5; *п*-CH_3CO, $k_{203,3°} \cdot 10^5 = 5,84$ (сек$^{-1}$). Методом перекрестных р-ций показано, что р-ция внутримолекулярна. Авторы считают, что эта р-ция относится к 1,3-перемещениям, при которых в переходном состоянии образуется четырехчленное циклич. соединение, и что р-ция является нуклеофильным замещением в ароматич. ядре. Необычное повышение реакционной способности у орто-замещ. по сравнению с пара-замещ. объясняется тем, что орто-заместитель мешает свободному вращению фенила, к которому он присоединен, что облегчает образование переходного состояния и уменьшает энтропию при переходе в промежуточное состояние. Хлор- и метоксигруппа в том же фенильном кольце ускоряют р-цию, так как возбуждают индукционные эффекты, действующие у реакционного места. При объемистых орто-заместителях важным фактором становится пространственная сжимаемость. Бензанилимино-*п*-алкильные эфиры могут перегруппировываться по радикальному механизму. Бензанилимино-*втор*-бутиловый эфир чаще подвергается расщеплению, чем перегруппировке, образуя бутен-2 и бензанилид, что, вероятно, типично для бензанилимино-*втор*-алкилэфиров и может быть использовано для дегидратации некоторых вторичных спиртов. В. Т.

61393. 1,3-перемещения. IV. Кинетика термической перегруппировки α-этоксифениловых эфиров хлоругольной кислоты. Уиберг, Шрайн (1,3-shifts. IV. The kinetics of the thermal rearrangement of α-phenethyl chlorocarbonates. Wiberg Kenneth B., Shryne Thomas M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2774—2778 (англ.)

Изучалась кинетика термич. перегруппировки α-этоксифениловых эфиров хлоругольной к-ты в р-рах толуола и диоксана: $ArCH(CH_3)OCOCl \rightarrow ArCHClCH_3 + CO_2$. Перегруппировка была исследована в интервале т-р 30—100°. Скорость р-ции определялась по скорости выделения CO_2. Исходные эфиры получали действием $COCl_2$ на алкоголяты натрия соответствующего спирта в среде пентана при охлаждении до —60 и —78°. Определены константы скорости, энтальпия и энтропия активации (в скобках указаны ΔH и ΔS в диоксане и в толуоле для следующих эфиров): $C_6H_5 - CH(CH_3)OCOCl$ (23,1 и — 3,9; 21,7 и — 11,6), *п*-$ClC_6H_4CH(CH_3)OCOCl$ (21,1 и — 11,2, 22,2 и — 11,9), *п*-$FC_6H_4CH(CH_3)OCOCl$, (22,5 и—4,3, 17,4 и — 22,4), *м*-$BrC_6H_4CH(CH_3)OCOCl$ (20,1 и — 17,6; 16,3 и —31,0) и *п*-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)OCOCl$ (18,8 и —11,4, 17,3 и—19,1). Р-ция подчиняется кинетич. ур-нию первого порядка. Авторы считают, что р-ция идет через стадию образования карбониевого иона ($ROCOCl \rightarrow R^+ + [ClCOO]^-$), который сольватируется выделяющейся группой, при последующей перегруппировке и рекомбинации образуются хлорид и CO_2. Эта р-ция позволяет сохранить первоначальную стереохимич. конфигурацию как в р-ре толуола, так и в р-ре диоксана. Авторы объясняют это способностью карбониевого иона к внешней сольватации и легкой резонансной стабилизации за счет бензольного кольца. В работе рассмотрен вопрос о влиянии различных заместителей в бензольном кольце и р-рителя на скорость р-ции и на величину энтропии и энтальпии активации. 1,3-перемещения бывают трех типов: первый — характеризуется образованием карбониевого иона и последующей рекомбинацией, два других — наличием в переходном состоянии мигрирующей группы, богатой или бедной электронами, и отсутствием первоначальной диссоциации. Перегруппировки эфиров хлоругольной и хлорсульфиновой к-т относятся к первому типу р-ций 1,3-перемещения. Реакционная способность соединения пропорциональна стабильности карбониевого иона. В. Т.

61394. Изучение перегруппировки Шёнберга диарилтионкарбонатов в диарилтиолкарбонаты. Аль-Казими, Тарбелл, Плант (A study of the Schönberg rearrangement of diaryl thioncarbonates to diaryl thiolcarbonates. Al-Kazimi H. R., Tarbell D. S., Plant Derek), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2479—2482 (англ.)

Получен ряд диарилтионкарбонатов $ArOC(=S)OAr'$ (**I**) и изучен механизм их перегруппировки в диарилтиолкарбонаты $ArOC(=O)SAr'$(**II**). Скорость р-ции в зависимости от заместителей Ar убывает в ряду: 4-нитро > 2,4-дихлор > 2-и 4-хлор>4-бром>2,4- и 2,6-диметил > 2- и 4-метокси. Таким образом, электроноакцепторные группы ускоряют р-цию, что объясняется протеканием р-ции через переходное состояние типа (**III**) с нуклеофильной атакой *S* по атому С ароматич. ядра. **I** получены либо в одну стадию р-цией бензольного р-ра замещ. фенола с р-ром 1 моля $CSCl_2$ в сухом пиридине, либо в 2 стадии р-цией 1 моля замещ. фенола с 1 молем $CSCl_2$ и обработкой полученного $ArOC(=S)Cl$ 1 молем фенола. Перегруппировка **I** в **II** проводилась нагреванием **I** в отсутствие р-рителя. Получены следующие симметричные **I** и **II** ($Ar=Ar'$)

(перечисляются Ar, т. пл. **I** в °C, т-ра перегруппировки в °C, продолжительность р-ции в мин., выход **II** в %, т. пл. **II** в °C): 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 111—112, 290, 45, 80, 85—85,5; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 76,5—77,5, 290, 45, 56, 43—44; 4-ClC_6H_4, 158—158,5, 300, 45, 95, 96—97; 2-ClC_6H_4, 84—84,5, 290, 30, 75, 67—70; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 94—94,5, 260, 50, 84, 84—85; 4-BrC_6H_4, 174—175, 300, 45, 86, 120—120,5; 4-$CH_3OC_6H_4$, 161—162, 300, —, —, —; 2-$CH_3OC_6H_4$, 68,5—69,5, —, —, —, —; 4-$NO_2C_6H_4$, 196—197, 252, 15, 65, 151—152,5. Получены также несимметричные (Ar = C_6H_5), Ar′ = 4-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 135—136°; 4-$CH_3OC_6H_4$, 103—104; 4-ClC_6H_4, 125—126; при 285°, за 30 мин. образуется 30% **II** (Ar=C_6H_5, Ar′ = 4-(ClC_6H_4), т. пл. 97—98° (из сп.); 4-$NO_2C_6H_4$, 181—182°, при 240° за 35 мин. образуется 30% **II** (Ar = C_6H_5, Ar[1] = 4-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 65—67° (из водн. сп.); 2-нафтил, 143—144°, при 275° за 45 мин. образуется 12% **I** (Ar = Ar′ = 2-нафтил) и 14% **I** (Ar = Ar′ = C_6H_6); при 290° за 30 мин. образуется 14% **II** (Ar = Ar′ = 2-нафтил), выход 14%, т. пл. 129—131° (из сп.). Получен также **I** Ar = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_4$, Ar′ = 2-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 80—81°. В. К.

61395. Механизмы реакции Фриса. Балцли, Айд, Филлипс (The mechanisms of the Fries reaction. Baltzly Richard, Ide Walter S., Phillips Arthur P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2522—2533 (англ.)

Авторы считают, что первой стадией р-ции Фриса является образование комплекса (**I**) эфира фенола с $AlCl_3$, который может быть в различной степени поляризован и способен ацилировать другие молекулы или перегруппироваться. Ацилирование следует обычным правилам ориентации; перегруппировка дает только *о*-оксикетоны и требует высокой т-ры, но заместители в фенольной части эфира, активирующие орто-положения (электронодонорные группы), повышают их выход и при низкой т-ре (опыты с эфирами *м*-крезола). Чем более поляризован **I**, тем легче идет ацилирование. Р-ция Фриса, проведенная при 25—30° в $C_6H_5NO_2$ с *м*-крезиловыми эфирами жирных к-т (C_2 — C_7), в присутствии 1,1—2 молей $AlCl_3$ дала не только *о*-оксикетоны (64—82%), но и 4—15% пара-производных. *м*-Крезилацетат образует 30 или 63,5% *п*-оксикетона (с 1,1 или 2 молями $AlCl_3$), что объясняется пониженной способностью крезиловых эфиров низших жирных к-т к перегруппировке (сравнивались *о*-крезил-ацетат и -бутират). В присутствии дифенилового эфира (**II**), помимо *о*- и *п*-оксикетонов, образуются ацильные производные **II**, причем условия, благоприятствующие пара-замещению, благоприятны и для ацилирования **II**, что указывает на межмолекулярный характер обоих р-ций. Ацилдифениловые эфиры образуются за счет обоих оксикетонов, что противоречит представлению, что ацилирование требует отделения оксокарбониевого иона. Межмолекулярный характер пара-замещения авторы усматривают также в том, что электронодонорные группы в ацильной части эфира способствуют этой р-ции, а электроноакцепторные группы — затрудняют. Напр., *м*-крезиловый эфир *п*-толуиловой к-ты дает несколько больше *п*-оксикетона (4-окси-2-метил-4′-метилбензофенон, 50%, т. пл. 108—109°, из смеси эфир-гексан), а эфир *м*-хлорбензойной к-ты — больше *о*-оксикетона (2-окси-4-метил-3′-хлорбензофенон, 40%, т. пл. 89,5—90,5°), чем эфир незамещ. бензойной к-ты (42—45%). 3,5-диметилфениловый эфир бензойной к-ты дает только *о*-оксикетон — 2-окси-4,6-диметилбензофенон (**III**), отличающийся от других *о*-оксикетонов т-рой плавления, растворимостью, отсутствием р-ции с $FeCl_3$, что связано с пространственными затруднениями. В УФ-спектре **III** отсутствует полоса 276 *мμ*, характерная для внутрикомплексной связи. Эфиры триметилуксусной к-ты, образующие нестойкие оксокарбониевые ионы, способны главным образом к перегруппировке, соответственно при ~ 20° из *м*-крезилового эфира триметилуксусной к-ты получен с 22% выходом 2-окси-4-метилтриметилацетофенон (фенилгидразон, т. пл. 124—125°), а из *п*-крезилового эфира — с 3% выходом 2-окси-5-метилтриметилацетофенон (фенилгидразон, т. пл. 107—108°). По р-ции Фриделя — Крафтса **II** с $(CH_3)_3CCOCl$ в $C_6H_5NO_2$ при ~ 20° дает лишь 5—6% смеси кетонов, из которой выделен *трет*-бутилфеноксилтриметилацетофенон в виде семикарбазона, т. пл. 150—152°. Приводятся УФ-спектры: 2-окси-4-метил-, 2-метокси-4-метил-, 4-окси-2-метил-, 4-метокси-2-метил-, 2-окси-4,6-диметил- и 2-метокси-4,6-диметилбензофенонов. *м*-Крезол (т. кип. 198—201°), свободный от пара-изомера, получали дебромированием 4-бром-*м*-крезола HJ и H_3PO_2 в CH_3COOH. Оксикетоны выделяли общими методами. 4-окси-3-метилвалерофенон, т. пл. 88—89° (из гексана или водн. CH_3OH). 4-окси-3-метилкапрофенон, т. пл. 76—76,5° (из гексана). 4-окси-3-метилэнантофенон, т. пл. 67—67,5° (возгонкой в высоком вакууме). 4-окси-2-метил-3′-хлорбензофенон, т. пл. 125—125,5° (перегонкой при 0,05—0,10 *мм*). 4-феноксикапрофенон, т. пл. 48—49° (из гексана). 4-феноксиэнантофенон, т. пл. 36°. 2-окси-5-метилэнантофенон, т. кип. 158°/8 *мм*; фенилгидразон, т. пл. 107—108° (из сп.). *м*-Крезиловый эфир *п*-толуиловой к-ты, т. пл. 66° (из гексана). 2-метокси-4-метилбензофенон получали действием $(CH_3)_2SO_4$ на оксикетон, т. пл. 78° (из водн. сп.). 2-метокси-4,6-диметилбензофенон получили действием CH_2N_2 на оксикетон, т. пл. 78—79° (из гексана). В. М.

61396. Алкилирование бензола 1,1-дихлор-3,3-диметилбутаном. Шмерлинг, Лувизи, Уэлш (Alkylation of benzene with 1,1-dichloro-3,3-dimethylbutane. Schmerling Louis, Luvisi J. P., Welch R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1774—1776 (англ.)

Алкилирование C_6H_6 1,1-дихлор-3,3-диметилбутаном (**I**) в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию 26—28% 1-фенил-3,3-диметилбутана (**II**) и 19—20% дифенилгексана (**III**). Последний, судя по продуктам окисления его хромовой к-той, является 1,1-дифенил-3,3-диметилбутаном. Наличие 2-фенил-2,3-диметилбутана или 3-фенил-2,2-диметилбутана не установлено. В присутствии доноров водорода, напр., метилциклопентана, выход **II** повышается до 60%, а выход **III** падает до 6%. Менее активные катализаторы $ZrCl_4$ или $AlCl_3 \cdot CH_3OH$ уменьшают выход **II** до 5—6%, выход **III** при этом равен 20%. Приводится схема р-ции: $C_6H_6 + Cl_2CH—CH_2—C(CH_3)_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CHCl—CH_2—C(CH_3)_3 + HCl$; $C_6H_5—CHCl—CH_2—C(CH_3)_3 + AlCl_3 \rightleftarrows C_6H_5\overset{+}{C}H—CH_2—C(CH_3)_3 \cdot AlCl_4^-$ (**IV**); **IV** + RH $\rightleftarrows C_6H_5—CH_2—CH_2—C(CH_3)_3 + R^+AlCl_4^-$; **IV** + $C_6H_6 \rightleftarrows \overset{+}{C_6H_5}—CH(C_6H_5)CH_2—C(CH_3)_3AlCl_4^- \rightleftarrows (C_6H_5)_2CH—CH_2—C(CH_3)_3 + AlCl_3 + HCl$. Алкилирование C_6H_6 1-хлор-1-метилциклогексаном в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию 3- или 4-фенил-1-метилциклогексана, а не 1-фенил-1-метилциклогексана. Это обстоятельство подтверждает вывод о том, что в присутствии $AlCl_3$ главными продуктами являются вторичные, а не третичные алкилбензолы. Л. Р.

61397. Изучение перегруппировки Кляйзена. V. Фарни, Хегеле, Шмид, Шмид (Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung. V. Fahrni P., Haegele W., Schmid K., Schmid H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 783—789 (нем.)

Исследована термич. кляйзеновская перегруппиров-

ка (КП) (при 200°) 2-аллил-4-метилфенилаллилового (**I**) и 2-аллил-4-карбометоксифенилаллилового (**II**) эфиров, меченых C^{14} в C_α аллильной группы, находящейся в положении 2. В продуктах КП 2,6-диаллил-4-метилфеноле-C^{14} (**III**) и 2,6-диаллил-4-карбометоксифеноле-C^{14} (**IV**) определялось положение C^{14}. Для этого **III** и **IV** переводили в их метиловые эфиры (**V**) и (**VI**) соответственно, озонировали (Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 50625) и в полученном формальдегиде (в виде формальдимедона) определяли C^{14}. Установлено, что выделенный CH_2O не радиоактивен. Из этого следует, что КП по схеме А и Б не идет, а **III** и **IV** имеют строение **IIIа** и **IVа**, но не **IIIб** и **IVб**. Для получения **II** 7,54 *г* 3-хлорпропанола-1-C^{14}-1, 14,65 *г* этилового эфира *n*-оксибензойной к-ты в 40 *мл* сухого ацетона кипятят 100 час. с 26,5 *г* NaJ и 13,2 *г* K_2CO_3. Прибавляют воду и экстрагируют эфиром, получают 3-(4-карбэтоксифенокси)-пропанол-1-C^{14}-1 (**VII**), выход 70%, т. пл. 40,5—41,5° (из эф.-пентана). 8,483 *г* **VII** в 26 *мл* сухого $CHCl_3$ и 3,299 *г* абс. пиридина постепенно смешивается с 6,78 *г* SO_2Cl_2 в 13 *мл* $CHCl_3$, нагревают до кипения (45 мин.), разлагают водой. Перегнанный хлорид превращают в иодистый триметил [3-(4′-карбэтоксифенокси)-пропил-C^{14}-1]-аммоний (**VIII**), выход 80%, т. пл. 172,5—174° (из сп.). На 22,03 *г* **VIII** в водн. р-ре действуют 48 час. свежеприготовленной Ag_2O (из 30 *г* $AgNO_3$). Фильтрат упаривают в вакууме при 50°. Кристаллич. бетаин нагревают 16 час. при 110—120° с 240 *мл* 33%-ного NaOH. Прибавляют 50 *мл* воды и еще нагревают 10 час. при 130—140° в бане, растворяют в воде и прибавляют при охлаждении HCl, 1 : 1, до кислой р-ции. Отфильтрованный осадок экстрагируют эфиром. Получают *n*-аллилоксибензойную-C^{14} к-ту, выход 80%, т. пл. 162—163,5°. К-ту превращают в метиловый эфир (**IX**) действием эфирного CH_2N_2. 4,606 *г* **IX** нагревают с 9 *мл* диэтиланилина в высоком вакууме 20 час. на бане из кипящего ацетофенона, получают метиловый эфир 3-аллил-4-оксибензойной-C^{14} к-ты (**X**), выход 75%, т. пл. 92—93° (из эф.-пентана). Метоксипроизводное **X** получают действием на **X** CH_3J и K_2CO_3 в ацетоне. Эфир перегоняется при 125—135° (в воздушной бане)/10,05 *мм*. Действием на эфир OsO_4 в пиридине (РЖХим, 1953, 6365) получают 3-(диоксипропил)-4-метоксибензойную-C^{14} к-ту, т. пл. 173—175° (из этилацетата). К 2,384 *г* **X** прибавляют 0,28 *г* Na в 9,5 *мл* абс. CH_3OH и затем 1,67 *г* бромистого аллила. Нагревают 2 часа, получают **II**, выход 93,5%, перегоняется при 110—120° (воздушная баня)/0,04 *мм*. Омылением **II** получают к-ту, т. пл. 140,5—141° (из CH_3OH-воды). Перегруппировку проводят с 2,197 *г* **II** в 4 *мл* диэтиланилина в высоком вакууме при 200° 24 часа, получают **IV**, выход 77%, т. пл. 58—59,5° (из пентана-бзл.). Метилированием **IV** получают **VI**, перегоняется при 105—115° (в воздушной бане)/0,01 *мм*. Омылением этого эфира получают кислоту с т. пл. 111—112° (из CH_3OH-воды и эф.-пентана). **I** получают кипячен. 1,529 *г* 2-аллил (α-C^{14})-4-метилфенола в 6 *мл* сухого ацетона с 1,3 *мл* бромистого аллила и 1,75 *г* K_2CO_3 36 час. **I** очищают фильтрованием пентанового р-ра через 40 *г* Al_2O_3 и перегонкой, выход 96%, перегоняется при 110—120° (в воздушной бане)/10 *мм*. Метилированием **III** получают **V**, перегоняется при 70—80° 0,05 *мм*.

З. П.

61398. Относительные скорости миграции арильных групп в реакции Шмидта для бензгидролов. Тиц, Мак-Юэн (Relative rates of migration of aryl groups in the Schmidt reaction of benzhydrols. Tietz Raymond F., McEwen William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4007—4013 (англ.)

Исследована р-ция пяти несимметричных замещ. бензгидролов с H_2SO_4 и HN_3 и определено молекулярное соотношение *K* продуктов р-ции: бензальдегид/замещ. бензальдегид. *K* равно (с точностью ± 10%) для р-ции с *n*-нитробензгидролом 0,047; *м*-хлор-(**I**), 0,27; *n*-бром-(**II**), 0,58; *n*-хлор-(**III**), 0,67; *n*-метил-(**IV**), 3,44; *n*-метоксибензгидролом (**V**), 6,50. Одновременно образующиеся амины были идентифицированы только качественно. Полученные данные хорошо удовлетворяют ур-нию $\lg K = -2{,}03\,\sigma + 0{,}237$, где σ — константа Хамметта. Различные скорости миграции авторы, на примере **V**, объясняют тем, что электронное облако *n*-анизильной группы в большей степени облегчает отщепление N_2, чем в случае фенильной группы и поэтому переходное состояние типа (*А*) при миграции *n*-анизильной группы имеет меньшую энергию, чем переходное состояние (*Б*) при миграции фенильной группы. Замещ. бензгидролы **I**—**V** получены восстановлением соответствующих бензофенонов (указан реагент, выход в %, т. пл. в °С (испр.)): **I**, изопропилат Al, 60, 38,4—39,6; **II**, изопропилат Al, 73, 62—63; **III**, Zn-пыль, спирт. NaOH, 56; изопропилат Al, 49, 60—61; **IV**, Zn-пыль, спирт. NaOH, 85, 52—53; **V**, $NaBH_4$, 88, (Zn-пыль, спирт. NaOH, 82), 65—66.

Г. Б.

61399. Перегруппировки в ряду оснований Фишера. I. Доказательство посредством изучения свойств пираноспирановых термохромов. Блок-Шоде, Румпф, Саде (Transpositions dans la série des bases de Fischer. 1. Mise en évidence par une étude des propriétés de pyranospiranes thermochromes. Bloch-Chaudé Odile, m-me Rumpf Paul, Sadet Jacqueline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1426—1428 (франц.)

С целью изучения влияния пространственных затруднений на кинетику замыкания и размыкания пираноспиранов синтезированы пираноспирановые производные оснований Фишера общей ф-лы (**I**), замещ. в положении 3 по соседству с центральным атомом углерода. **I** получены конденсацией иодметилатов или метилсульфометилатов оснований Фишера (**II**) с замещ. салициловым альдегидом. Константы равновесия *K* (*K*=окрашенная форма/бесцветная форма) в 80%-ном спирте соответственно (перечисляются R, R′): H, H 0,93; H, NO_2 1,4; CH_3, H, 8,4; CH_3, NO_2, 12; $CH(CH_3)_2$, H, 19; $CH(CH_3)_2$, NO_2, 40. Таким образом равновесие сдвинуто в сторону окрашенной формы для R=CH_3 и $CH(CH_3)_2$ сильнее чем для R=H в противоречие с данными для других рядов спиранов (Cr. Acad. sci., 1951, **233**, 405, 1274), где пространственные затруднения сдвигали равновесие в сторону бесцветной (закрытой) формы. **I** образовалось также из **II** (R″ = $CH(CH_3)_2$),

что несовместимо с отсутствием у него метиленовой группы, способной конденсироваться с карбонильной группой салицилового альдегида. Эти факты заставляют предположить перегруппировку оснований Фишера с обменом заместителей в положениях 2 и 3. После изомеризации заместитель в положении 2 (метил) уже не представляет пространственных затруднений, а его индуктивный эффект должен способствовать все большему сдвигу равновесия в сторону окрашенной формы, что согласуется с наблюденными отношениями. П. Г.

61400. Установление механизма конденсации Михаэля с помощью кислорода O^{18}. Часть I. «Аномальная» реакция. Самюэль, Гинсберг (Elucidation of the mechanism of the Michael condensation with oxygen-18as tracer. Part I. The «Abnormal» reaction. Samuel David, Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1288—1291 (англ.)

Для изучения механизма «аномальной» р-ции Михаэля изучена конденсация $CH_3CH{=}CHCO_2OC_2H_5$ с $CH_3CH(CO_2^{18}CH_3)_2$ (I), $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ с $CH_3CH{=}{=}CHC(O^{18})OC_2H_5$ (II) и I с $C_6H_5CH_2{=}CHCO_2C_2H_5$. Исследованием изотопного состава продуктов р-ции показано, что при «аномальной» р-ции, идущей в присутствии 1 *г-экв* C_2H_5ONa и приводящей к продукту типа $CH(COOC_2H_5)_2CH(CH_3)CH(CH_3)COOC_2H_5$, происходит не миграция группы CH_3, а миграция группы карбоксила, что согласуется с протеканием р-ции через четырехчленный цикл $CO\,CH(COOC_2H_5)CH(CH_3)C(CH_3)COOC_2H_5$ (Holden, Lapworth, J. Chem. Soc., 1931, 2368). $CH_3CH(CO_2^{18}H)_2$ получена кипячением метилмалоннитрила или лучше диэтилового эфира метилмалоновой к-ты с 5 н. $NaO^{18}H$; этерификацией к-ты CH_2N_2 получен I. Для получения II этиловый эфир кротоновой к-ты гидролизовался кипячением с 1 н. H_2SO_4 (7 дней), полученная к-та этерифицировалась с образованием II. В. А.

61401. «Аномальная» реакция Михаэля. Бейкер, Ротштейн (The «abnormal» Michael reaction. Baker J. W., Rothstein E.), Chemistry and Industry, 1955, № 27, 776 (англ.)

В связи с исследованиями механизма образования аномального продукта (АП) в р-ции Михаэля (РЖХим, 1956; 50627; 61400), авторы напоминают о предложенном ими ранее объяснении этого явления (Baker, Rothstein, Handbuch der Katalyse,1940, p. 151). По их представлению образование АП является следствием перегруппировки иона нормального продукта присоединения компонентов р-ции (I) в ион АП (II). Существенно, что АП образуется лишь в присутствии не менее чем эквимолярного кол-ва C_2H_5ONa. В присутствии следов основного катализатора АП не образуется и предполагается, что в этих условиях р-ция идет по бимолекулярному механизму. Преобладание нормального подукта р-ции либо АП объясняется поляризующим влиянием заместителей R и R′. А. К.

61402. О влиянии енолизации на способность β-дикарбонильных соединений к реакциям Михаеля и С-алкилирования. Назаров И. Н., Завьялов С. И., Бурмистрова М. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 205—212

С целью изучения двойственной реакционной способности β-дикетонов в р-циях нуклеофильного замещения исследованы р-ции алкилирования и конденсации Михаеля некоторых циклич. β-дикетонов. При кипячении (3 часа) калиевого производного 2-метилдигидрорезорцина (I) (из 0,6 *г* калия и 2 *г* 2-метилдигидрорезорцина (II) с 1-бромацетилциклогексанолом-1 (3 *г*) в CH_3OH (15 *мл*) получен енольный эфир $CH_2(CH_2)_2COC(CH_3)$-$COCH_2COC(OH)(CH_2)_4CH_2$ (III), выход 40%, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3OH). В тех же условиях I с ω-бромацетофеноном дал С-производное $CO(CH_2)_3COC(CH_3)CH_2COC_6H_5$ (IV), выход 44%, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). При встряхивании с 2%-ной HCl на холоду III количественно гидролизуется в исходный II; в тех же условиях IV не изменяется. IV при нагревании с водн. KOH дает кетокислоту $CH_3CHCH_2C(C_6H_5){=}C(CH_2CH_2COOH)C{=}O$, выход 80%, т. пл. 94—95° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 131—132° (из CH_3OH). При кипячении 3 часа с CH_3J в CH_3OH тетриновая к-та, почти нацело являющаяся енолом, не подвергается метилированию, в то время как мало енолизированный 2-метилиндандион-1,3 (V) в тех же условиях дает С-метильное производное с выходом 70%. В отличие от дигидрорезорцина (VI) V легко подвергается С-метилированию в сухом диоксане. V легче вступает в конденсацию с акрилонитрилом, чем производные VI и α-алкилтетроновые к-ты. В водн. диоксане в присутствии щелочи циклогексанон-2-карбоновый эфир (VII) труднее подвергается цианэтилированию, чем слабо енолизированный циклопентанон-2-карбоновый эфир (VIII). Отмеченные случаи пониженной нуклеофильной реакционной способности в ряду кетоенольных соединений объяснены дезактивирующим действием енолизации. Действием CH_2-$CHCH_2Br$ (3 *г*) на 2-метил-3-цианциклогексанон (2,5 *г*) в р-ре *трет*-C_4H_9OK (из 0,7 *г* K и 30 *мл* сп.) получен 2-метил-2-аллил-3-цианциклогексанон (IX), выход 51%, т. кип. 103—107°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850; семикарбазон, т. пл. 175—176° (из водн. CH_3OH). Строение IX доказано превращением его в 2-метил-2-аллил-3-циан-6-формилциклогексанон (X) действием на 4,6 *г* IX 4 *г* $HCOOC_2H_5$ и Na (1 *г* в 50 *мл* эф.). Выход X 46%, т. кип. 123—126°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5160. Действием 4 *г* акрилонитрила на Na-производное V (из 0,08 *г* NaOH и 1,6 *г* V в 12 *мл* водн. диоксана) получен 2-метил-2-(цианэтил)-индандион-1,3, выход 55%, т. пл. 84—85° (из водн. CH_3OH). Аналогичным путем из VII получен с выходом 33% этиловый эфир 2-(цианэтил)-циклогексанон-2-карбоновой к-ты, т. кип. 167—169°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715; семикарбазон, т. пл. 168—169° (из водн. CH_3OH), и из VIII этиловый эфир 2-(цианэтил)-циклопентанон-2-карбоновой к-ты, выход 75%, т. кип. 176—178°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4644; семикарбазон, т. пл. 147—148° (из водн. CH_3OH). Г. Б.

61403. Анионоидное и катионоидное замещение металлических производных β-кетоэфиров и подобных ему соединений. Брендстрём (On the anionoid and cationoid substitutions of metallic derivatives of β-ketoesters and related compounds. Brändström Arne), Arkiv kemi, 1954, 7, № 2, 181—191 (англ.)

На основании предшествующих работ автора (см. РЖХим, 1955, 18653; 28516; 1956, 46796; 46797; 50245) и анализа литературных данных рассматривается механизм кляйзеновской конденсации и алкилирования этилацетата. Автор принимает, что алкилирование металлич. производных идет по двум механизмам — ионному и через образование внутрикомплексного соединения (ВС), а кляйзеновская конденсация — через образование ВС по Хаусеру (см. РЖХим, 1954, 48035). Библ. 29 назв. Г. Б.

61404. Реакции эфиров азотной кислоты. III. Доказательство расщепления связи азот—кислород при восстановлении гидразином и щелочными сульфидами. Мерроу, Ван-Дола (Reactions of nitrate esters. III. Evidence for nitrogen-oxigen cleavage in reductions with hydrazine and alkaline hydrosulfides. Merrow Raymond T., Van Dolah Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 756—757 (англ.)

При действии гидразина (+)-2-октилнитрат превращается с сохранением конфигурации в соответствующий (+)-октанол-2, сохраняющий 84% первоначальной оптич. активности, а *транс*-1,2-циклогександиолдинитрат превращается полностью в *транс*-гликоль. Полисульфид аммония восстанавливает (—)-2-октилнитрат в (—)-октанол-2 с 99% первоначальной активности, а *цис*-1,2-циклогександиолдинитрат целиком в *цис*-гликоль. Эти данные показывают, что в обоих случаях происходит разрыв связи O—N. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 57931. А. Р.

61405. Реакции с N^{15}. XV. Об образовании фенилнафтилкарбазолкарбоновой кислоты из 2-оксинафтойной-3 кислоты и фенилгидразина. Клузиус, Барш (Reaktionen mit ^{15}N. **XV**. Zur Bildung von Phenyl-naphtyl-carbazol-carbonsäure aus 2,3-Oxynaphtoesäure und Phenylhydrazin. Clusius Klaus, Barsh Max), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2013—2018 (нем.)

Исследован механизм образования фенилнафтилкарбазолкарбоновой к-ты (I) из 2-оксинафтойной-3 к-ты (II) и $C_6H_5NHN^{15}H_2$ (**III**) (2,57 ат. % N^{15}). Установлено, что в карбазольный цикл **I**, образующийся с выходом 13—14%, входит 12% азота аминогруппы **III** и 88% немеченого азота группы NH. Авторы считают, что р-ция протекает через промежуточное образование гидразосоединения (**IV**), перегруппировывающегося в одном случае в (**V**), а в другом в (**VI**). Как **IV**, так и **V** затем образуют **I** и NH_3. Данные изотопного анализа хорошо объясняются протеканием р-ции через образо-

IV $R = N^{15}HNHC_6H_5$, $R' = H$;
V $R = N^{15}HC_6H_4NH_2$-*п*, $R' = H$;
IV $R = NH_2$, $R' = C_6H_4NH_2$-*о*

вание **V**, если принять, что аминогруппа прочнее связана с бензольным, чем с нафталиновым ядром. При синтезе **I** образуется также элементарный азот, состоящий на 82% из азота NH_2-группы **III**, и смолистые продукты. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 15601. И. Х.

61406. О механизме окисления мочевой кислоты щелочным раствором перекиси. Хартман, Феллиг (On the mechanism of the oxidation of uric acid by alkaline peroxide. Hartman Standish C., Fellig Josef), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1051—1052 (англ.)

При действии щел. р-ра H_2O_2 на мочевую к-ту (**I**) образуется оксониевая к-та (**II**) и аллантоксаидин (**III**), шестичленное циклич. строение которых, предложенное Бранденбергером (РЖХим, 1956, 9668), подтверждено в настоящей работе с помощью изучения расщепления **I**, меченой C^{14} в положениях 4 и 5, а также хим. и спектроскопич. исследования **III** и его аналогов. Со схемой расщепления **I** согласуются измерения уд. активностей (*α*) продуктов, образующихся из **I**-4-C^{14} и **I**-5-C^{14}. В первом случае исходная активность полностью сохраняется в **III** и конечном продукте распада HCOOH, во втором — **III** не активен, C^{14} переходит в CO_2, образующийся при втором декарбоксилировании. Амальгама Na восстанавливает **III** до 2,6-диоксо -1,3,5--триазина, строение которого подтверждается легким окислением ($KMnO_4$) в циануровую к-ту. Триазиновая структура **III** доказывается также путем сравнения УФ-спектров **III** и 6-метил-2,4-диокситетрагидро-*симм*-триазина. **I**-4-C^{14} и **I**-5-C^{14} получены из меченых гипоксантинов при действии ксантиноксидазы. К-соль **II** получена из **I** окислением H_2O_2, выход 63%. **III** получен при декарбоксилировании Ag-соли **II** в разб. HCl, выход 52%. Гидролиз **III** до **IV** и биурета проводился с помощью конц. NH_3. **V** получен из **III** и 2%-ной амальгамы Na в разб. HCl при 100°, выход 39%, т. возг. 260°, т. пл. 287° (разл.; из воды). И. Х.

61407. Алифатические диазосоединения. Хейсген (Altes und Neues über aliphatische Diazoverbindungen. Huisgen R.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 17—18, 439—463 (нем., рез. англ., франц.)

Обзор, посвященный механизмам р-ции алифатич. диазосоединений. Библ. 209 назв. М. В.

61408. Распад азокрасителей в кислотном растворе. Харроу, Джонс (The decomposition of azo colors in acid solution. Harrow Lee S., Jones John H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 4, 1012—1020 (англ.)

Исследован механизм распада некоторых азокрасителей, применяемых в пищевых, фармацевтич. и косметич. продуктах. Основываясь на найденных продуктах разложения, авторы считают, что при кипячении с 0,1 н. или 1 н. HCl 1-(4′-сульфофенилазо)-4-нафтол, реагируя в гидразо-форме, подвергается гидролизу и затем расщеплению, в результате чего образуются 4-сульфофенилгидразин и 1,4-нафтохинон. Взаимодействие этих в-в дает 2-(4′-сульфофениламино)-1,4-нафтохинон (**I**) и NH_3. Гидролиз **I** ведет к образованию сульфаниловой к-ты и 2-окси-1,4-нафтохинона. Распад 1-(2′-метилфенилазо)-2-нафтола, 1-(2′-5′-диметилфенилазо)-2-нафтола, 1-(4′-сульфофенилазо)-2-нафтола и 1-фенилазо-2-нафтола протекает по той же схеме, но со значительно меньшей скоростью. Распад 1-фенилазо-2-нафтиламина (**II**) и 1-(2′-метилфенилазо)-2-нафтиламина (**III**) происходит, вероятно, по другому механизму, продуктами распада являются β-нафтиламин и фенол (в случае **II**) или *о*-крезол (для **III**). П. А.

61409. О способе получения 2-оксинафтойной-3 кислоты. Зейдель, Вольф, Краузе (Über die Bildungsweise der 2-Oxynaphthesäure-(3). Seidel F., Wolf Leopold, Krause H.), J. prakt. Chem., 1955, **2**, № 1—2, 53—83 (нем.)

Для выяснения механизма р-ции карбонизации β-нафтола (**I**) изучено влияние р-рителей. Установлено, что р-ция карбонизации зависит от природы р-рителей, которые по своему воздействию на р-цию располагаются в следующий ряд: диоксан (**II**) > пиридин > > дифениламин > толуол > бутанол, фенол. В **II** р-ция проходит уже при 20° без давления и приводит к 2-оксинафтойной-1 к-те (**III**). При карбонизации β-нафтолята Na (**IV**) в эфире образуются одновременно **III** и β-нафтилкарбонат Na, что говорит о прямом присоединении CO_2 к иону нафтолята. При нагревании мононатриевой соли **III** в атмосфере N_2 происходит частичная изомеризация в 2-оксинафтойную-3 к-ту (**V**), в атмосфере CO_2 выход **V** растет. Динатриевая соль **III** изомеризуется в **V** в атмосфере CO_2. Из 1-бензил-β-нафтола карбонизацией получена 1-бензил-2-оксинафталинкарбоновая-3 к-та (**VI**), что свидетельствует о прямом вхождении CO_2 в положение 3. (Строение **VI** доказано окислительным расщеплением). Предположено, что **I** образуется при получении **V** в результате взаимодействия мононатриевой соли **V** и **IV**. Р. Ж.

61410. Изучение действия серы на дифенилметан. IV. Изучение реакции между дифенилметаном и тиобензофеноном. Моро (Etude de l'action du soufre sur le diphénylméthane. IV. Etude de la réaction entre diphénylméthane et thiobenzophénone. Moreau Robert C.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1044—1049 (франц.)

Нагревание дифенилметана (**I**) с тиобензофеноном (**II**) при 230° приводит к образованию тетрафенилэтилена (**III**) и тетрафенилэтана (**IV**). Выделение H_2S начинается не с самого начала нагревания и кол-во его не соответствует кол-ву образовавшегося **III**. 90% **III** образуется без выделения H_2S в начальный период р-ции. Высокая т-ра образования **III** и **IV** указывает на радикальный характер р-ции. По аналогии с р-цией между **I** и бензофеноном (Patterno E., Chieffi G., Gazz. Chim. Ital., 1909, **39**, II, 415, 430) предложен механизм р-ции: **I** → $C_6H_5CH\cdot + H\cdot$; **II** + $H\cdot \rightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}SH$. Образованные радикалы могут соединяться: а) асимметрически $(C_6H_5)_2CH\cdot + (C_6H_5)_2\dot{C}SH \rightarrow (C_6H_5)_2CHC(SH)(C_6H_5)_2$ (**V**) с последующим отщеплением H_2S и образованием **III**; б) симметрически $2(C_6H_5)_2CH\cdot \rightarrow$ → **IV** или 4 C_6H_5 CH· → **I** + **III**; $2(C_6H_5)_2\dot{C}SH \rightarrow (C_6H_5)_2C(SH)C(SH)(C_6H_5)_2$ (**VI**). Промежуточное образование **V** не реально, так как при нагревании оно распадается на **I** и **II**. Попытка получения **V** облучением смеси **I** и **II** не привела к положительному результату. Смесь **I** и **II** оказалась чрезвычайно стабильной к освещению, в противоположность чистому **II**, который претерпевает большие изменения. Проверена также возможность образования **III** дегидрированием **IV** серой. Нагревание **VI** с H_2S в мол. соотношении 0,01:0,0125 при 250° приводило к быстрому окрашиванию жидкости в синий цвет и к образованию **I**, **II** и **III**. Однако выход **III** и кол-во H_2S были очень малы и не соответствовали исчезновению из смеси **IV**. Предложен механизм р-ции: **IV** + S → **V** или $(C_6H_5)_2CHC(S_xH)(C_6H_5)_2$. Последние термически разлагаются на **I** и **II**. Выделение H_2S объясняется вторичными р-циями. Все попытки синтезировать **VI** гидрированием **II** Zn + CH_3COOH, фотохимич. гидрированием изопропанолом, заменой атомов Cl в $(C_6H_5)_2CCl$ — $CCl(C_6H_5)_2$ на SH и также действием на **II** гриньяровским реактивом не дали положительных результатов. Вместо ожидаемого **VI** получали $(C_6H_5)_2\overline{CC(C_6H_5)_2S}$. Таким образом промежуточным образованием **V** и **VI** нельзя объяснить механизм р-ции. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 43134. В. Э.

61411. Изучение действия серы на дифенилметан. V. Механизм реакции между дифенилметаном и тиобензофеноном. Моро (Étude de l'action du soufre sur le diphénylméthane. V. Mécanisme de la réaction entre diphénylméthan et thiobenzophénone. Moreau Robert C.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1049—1054 (франц.)

Продолжено изучение механизма р-ции дифенилметана (**I**) с тиобензофеноном (**II**) (см. предыдущий реф.). $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$ (**III**) образуется в начале р-ции при сравнительно низкой т-ре и при большом избытке **I** по суммарной р-ции: **I** + **II** → **III** + S. Для доказательства, что **III** получается за счет радикалов, образованных от **I**, нагревали 2 мин. при 230° смеси **I** с дианизилтионом, ксантионом (**IV**) и тионом Михлера (**V**). Никакой р-ции не происходило. При нагревании **II** с дибензпираном и *бис-n*-диметиламинодифенилметаном через 1 мин. наблюдали изменение синей окраски **II** в окраску, характерную для **IV** и **V**. Р-ция с дианизилметаном не происходила. Предполагается обмен радикалов между углеводородом и тионом; этот обмен происходит через промежуточное образование сульфида $R_2CH—S—CHR'_2$, который расщепляется на R_2CH_2 и $R'_2C = S$; группа C = S остается с радикалом, имеющим более отрицательные заместители. Образование **III** в очень малых кол-вах расценивается как результат побочной р-ции. Для получения тетрафенилэтилена (**VI**) необходимо наличие радикалов $(C_6H_5)_2C:$, которые могут образоваться дегидрированием $(C_6H_5)_2CH\cdot$. Акцептором H может служить радикал $(C_6H_5)_2CH\cdot$ или **II**. **VI** может получаться димеризацией $(C_6H_5)_2C:$ или по р-ции $(C_6H_5)_2C: +$ **II** → $(C_6H_5)_2\overline{CC(C_6H_5)_2S}$ → **VI** + + S. Указанные р-ции сводятся к ур-нию: 2**II** → → **VI** + 2S. Когда **II** недостаточно, образуется **III**, в противном случае основным продуктом р-ции является **VI**. Радикалы $(C_6H_5)_2C:$ могут получаться как из **I**, так и из **II**. Это было доказано нагреванием 1,79 *г* **II**, 2,21 *г* бензофенона и 1,3 *г* флуорена в течение 3 мин. при 230°; образуется дифенилметиленфлуорен, выход 11%, и при нагревании в течение 1 часа, выход 51%, т. пл. 230° (из бзл). Таким образом механизм р-ции образования **VI** сводится: а) 2**I** + 2**II** → 2 $(C_6H_5)_2CH\cdot$ + + $(C_6H_5)_2C(SH)C(SH)(C_6H_5)_2$ (**VII**; **VII** → **I** + **II** + S; б) $2(C_6H_5)_2CH\cdot +$ **II** → $2(C_6H_5)_2C:$ + **VII**; **VII** → **I** + **II** + + S; в) $2(C_6H_5)_2C: +$ 2**II** → $2(C_6H_5)_2\overline{C—C(C_6H_5)_2S}$ → → 2 **VI** + 2S. Выход **VI** при 250° 108% от **II**, при 270° 156%. Это объясняют побочной р-цией, сопровождающейся выделением H_2S. Выделяющаяся S при разложении **VII**, когда ее кол-во становится достаточным, реагирует с **I** и образует дополнительные кол-ва **II** и при этом выделяется H_2S. В. Э.

61412. Исследования образования и превращений эфиров. V. Реакционная способность фосфорного ангидрида. Шербулье, Лебер, Шварц (Recherches sur la formation et les transformations des esters. V. Sur la réactivité de l'anhydride phosphorique. Cherbuliez E., Leber J.-P., Schwarz M.), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 5, 1189—1199 (франц.)

Изучена р-ция P_2O_5 (**I**) с H_3PO_4 (**II**), ее триэтиловым эфиром (**III**), спиртом (**IV**) и аминами (диэтиламином, анилином и парахлоранилином). Р-ция **I** с **II** проводилась при 50,85 и 100°. Происходит связывание к-ты, приводящее через полифосфорные к-ты к пирофосфорной к-те. Чем выше т-ра и чем больше избыток (**II**), тем больше скорость р-ции и тем богаче продукт р-ции пирофосфорной к-той. **IV** и **III** с **I** дают производные пирофосфорной к-ты. При гидролизе продуктов р-ции в воде, в присутствии ионов Ca^{2+}, катализирующих гидролиз ангидридных связей P—O—P, не затрагиваются эфирные связи—O—P и получаются **II**, RH_2PO_4 и R_2HPO_4. По предложенному механизму р-ция начинается фиксацией протона у кислорода группы PO_4 с последующим отщеплением групп—P—O—. Группы P—O—P становятся менее реакционноспособными с уменьшением числа групп — P— O, связанных с каждым атомом фосфора. В присутствии третичных аминов (**V**) р-ции замедляются. С избытком **V** можно получить из **I** и **IV** моноалкилфосфорные к-ты без образования диалкилфосфорных к-т. **I** с **IV** в присутствии $(C_2H_5)_3N$ образует производные циклич. тетрафосфорной к-ты. Присоединение одной молекулы **IV** разрывает связь O—P в цикле и образуется триалкилтетрафосфорная к-та. С аминами **I** реагирует по другому механизму, но получаются те же полифосфорные к-ты, что и при р-ции с **IV**. Слабые амины проводят аммонолиз полнее, чем сильные. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 54318. Т. К.

61413. Исследования образования и превращений эфиров. VI. Гидролиз аминоалкилфосфорных кислот. Шербулье, Бувье (Recherches sur la formation et les transformations des esters. VI. Sur l'hydrolyse d'acides aminoalcoyl-phosphoriques. Cherbuliez

Emile, Bouvier Marcel), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 5, 1200—1202 (франц.)

Исследован гидролиз аминоэтилфосфорной (**I**) и амино-2-пропил-1-фосфорной (**II**) к-т. **I** и **II** приготовлены из соответствующих спиртов и полифосфорной к-ты. Гидролиз **I** и **II** сравнивался с гидролизом $H_2PO_3OCH_2$-$CH_2(NH_2)COOH$, отличающейся от **II** присутствием группы — COOH. Были приготовлены 0,1 *M* р-ры **I** и **II** в воде, 1 н. HCl, 1 н. NaOH, 0,2 н. NaOH; pH этих р-ров во время гидролиза практически не меняется. Выделившаяся при гидролизе H_3PO_4 определялась титрованием. Приведены кривые зависимости выхода H_3PO_4 от времени при гидролизе в различных средах. Установлено, что **I** и **II** хорошо гидролизуются и в щел. среде. Т. К.

61414. Исследования образования и превращений эфиров. VII. О галолизе эфиров. Шербулье, Лебер, Бувье (Recherches sur la formation et les transformations des esters. VII. Sur l'halolyse des esters. Cherbuliez E., Leber J.-P., Bouvier Marcel), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 5, 1203—1207 (франц.)

Под галолизом понимают следующую р-цию: эфир к-ты I + соль к-ты II ⇆ эфир к-ты II + соль к-ты I. Скорость этой р-ции зависит от природы реагентов и от среды. Исследовано действие хлоридов Li, Ca, Zn, Fe на $(C_2H_5)_3PO_4$ (**I**) без р-рителя в токе сухого CO_2 при 200°. Эти соли растворимы в **I** NaCl и KCl не растворимы и не реагируют. $AlCl_3$ вызывает полное разложение. Образовалось молей C_2H_5Cl (**II**) на 1 моль LiCl 1,2; $CaCl_2$ 1,8; $FeCl_3$ 2,4; $ZnCl_2$ 2,8. В водн. среде, где может быть гидролиз, исследованы $CaCl_2$, NaCl и LiCl ($ZnCl_2$ и $FeCl_3$ гидролизуются). После кипячения 100 час. получено **II** 0,2 моля на 1 моль **I**, но **I** полностью исчезает. За галолизом следят по исчезновению Cl'. За гидролизом — титрованием по метилоранжу (продукты распада $(C_2H_5)_2HPO_4$, $(C_2H_5)H_2PO_4$ и H_3PO_4 и ее соли). В CH_3COOH растворимы $CaCl_2$ и LiCl. При кипячении 75 час. $CaCl_2$ с **I** дает 1,5 моля, а LiCl 1,6 моля **II** на 1 моль **I**. Практически р-ция останавливается на образовании диэтилфосфата. Эфиры алифатич. карбоновых к-т реагируют одинаково легко с LiCl и с $CaCl_2$. Эфиры ароматич. к-т реагируют с трудом. По отношению к этилфосфату наиболее активен $ZnCl_2$. Его активность проверена на этиловых эфирах бензойной, кротоновой и фталевой к-т. Во всех случаях р-ция имеет место. В неполярных средах галолиз полный, даже когда новый образующийся эфир не выделяется. Т. К.

61415. Получение новых пластификаторов. XI. Скорость гидролиза диаллилфталата. Какиути, Ёсида (新しい可塑劑の合成. 第 11 報. ジアリル.フタレートの加水分解反應の速度について. 垣内弘, 吉田善彥), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 97, 226—230 (япон.)

Методом Фроста (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1268) определены скорости каждой из двух стадий гидролиза диаллилфталата действием KOH. Энергии активации соответственно равны 10,5 и 17,2 *ккал/моль*.

Часть X см. РЖХим, 1956, 61624.

Chem. Abstrs, 1955, 5087 c. T. Katsurai

61416. О цепном асимметрическом синтезе. Печерская К. А., Красник К. А., Уч. зап. Белорус. ун-та, вып. 20, 1954, 173—180

После встряхивания (+)-*n*-ментена-3, [α] *D* + 112° с кислородом при 60° в присутствии Mn-солей (—)-миндальной к-ты (**I**), *d*, *l*-миндальной к-ты (**II**) и стеариновой к-ты (**III**) авторы вакуум-перегонкой выделили в-во (**IV**), по константам совпадающее с ментен-3-гидроперекисью-2 (Hock H., Ber., 1942, **75**, 300). [α] *D* бензольных р-ров **IV**, полученного при проведении процесса в присутствии **I**, **II** или **III**, составляло соответственно +10,6, +35,8, +33,8°. Эти различия [α] *D* авторы объясняют изменением соотношения образующихся диастереомеров **IV** под влиянием **I**. Приводится схема цепного процесса автоокисления, в которой **I**, **II** или **III** играют роль инициатора, дающего начало процессу путем образования ацильного радикала. В. П.

61417 Д. Синтез, строение и некоторые реакции производных гидразина и моноацилдигидрофеназина (К вопросу взаимосвязи между химическим строением и способностью образования свободных радикалов азота). Радина Л. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

61418 Д. Комплексообразование карбонильных соединений с другими органическими веществами. Хитрина Н. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский политехн. ин-т, Томск, 1955

61419 Д. Исследование 1,3-диацетилбензола, 1-окси-2,4-диацетилбензола, его метилового эфира и 1,3-диокси-4,6-диацетилбензола и его моно- и диметилового эфиров спектрографическим и другими физико-химическими методами. Дистанов Б. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

61420 Д. Изотопный обмен серы в некоторых производных дитиокарбаминовых кислот и их строение. Кузина Л. С. Автореф дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

61421 Д. Кинетика и механизм реакций нуклеофильного присоединения по углерод-углеродным кратным связям. Островерхов В. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН УССР, Киев, 1956

61422 Д. Выяснение взаимодействия между ароматическими аминами методами физико-химического анализа. Ярым-Агаева Н. Т. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1955

См. также: Строение органич. соед. 60707, 60715—60718, 60720, 60723, 60738, 60760, 60785, 60799, 60801, 60802, 60819, 60866, 60867, 61139, 61426, 61502, 61527, 61572, 61659, 61660. Механизм и кинетика р-ций 61055, 61056, 61060, 61064—61074, 61097, 61098, 61103—61105, 61136, 61427, 61440, 61451, 61452, 61469, 61481, 61500, 61506, 61550, 61557, 61566, 61571, 61617, 61647, 61787

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

61423. Гидрирование органических соединений над никелевым катализатором, полученным из формиата никеля II. Гидрирование соединений с ненасыщенными цепями. III. Гидрирование ароматических и гетероциклических ядер. IV. Гидрирование альдегидов и кетонов. V. Гидрирование альдегидов и кетонов в присутствии аммиака. VI. Гидрирование оксимов. VII. Гидрирование нитрозо- и нитросоединений. VIII. Гидрирование гидразо-, азо-, изоциано- и азиносоединений. IX. Гидрирование нитрилов. Саса (蟻酸ニッケルよりえられるニッケルを觸媒とする加壓水素添加の研究. 第 2 報. 金狀不飽和化合物の水素添加. 第 3 報. 芳秀核および異節環の水素添加. 第 4 報. アルデヒドおよびケトンの水素添加. 第 5 報. アンモニアの存在におけるケトンおよびアルデヒドの水素添加. 第 6 報. オキシムの水素添加. 第 7 報. ニトロソおよびニトロ化合物の水素添加. 第 8 報. ヒドラゾ, アゾ, イソ シアノおよびアジノ化合物の水素添加. 第9報. ニトリルの水素添加. 笹力), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, **12**, № 1, 24—26; № 2, 58—63;

№ 3, 105—108; № 4, 132—134; № 5, 183—185; № 6, 211—213; № 7, 264—267 (япон.)

II. В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 39453) Ni-катализатор (I), полученный при разложении формиата Ni кипячением (2 часа) в дифенилэтане, использован для гидрирования винилацетилена (II), бутин-2-диола-1,4 (III), гексадиин-2,4-диола-1,6 (IV), стирола (V) и технич. изооктена (VI). III—VI гладко образуют соответствующие насыщ. соединения. II дает смесь бутадиена (VII), бутена (VIII) и бутана (IX). Даны исходное в-во/I в *г/г*; давление в *ат* т-ра в °С, время р-ции в мин., конечный продукт, выход в %: II/I 33/0,63 (р-ритель 150 *мл* CH_3OH), 64, 29, 120, смесь продуктов, 89 (состав смеси в %: VII, 69,8, VIII, 17,2, IX, 8); III/I, 100/2 (200 *мл* воды + 0,15 *мл* 1 н. NaOH), 170, 75, 15, бутандиол-1,4 (X), 95; IV/I, 10/1 (100 *мл* воды), 120, 40, 15, гександиол-1,6, 100; V/I 28,5/0,63, 33, 25, 55, этилбензол, 100; VI/I, 14/0,63, 38, 200, 100, изооктан, 86. Совместное гидрирование 100*г* III и 55 *г* X+1*г* I (28 *ат*, 93°, 180 мин.) приводит с выходом 82% к смеси γ-оксимасляного альдегида, C_3H_7CHO и *н*-C_4H_9OH.

III. Ni-катализатор (I), полученный из формиата Ni, использован для гидрирования ароматич. (бензол (II), толуол (III), дибензил (IV), нафталин (V) и гетероциклич. соединений (фурфурол (VI), β-(2-фурил)-акролеин (VII), пиридин (VIII). II—IV, VI гладко гидрируются до соответствующих полностью насыщ. соединений (у VI гидрируется также альдегидная группа); в случае VII гидрируется не только ядро, но боковая цепь и альдегидная группа; V дает в зависимости от условий р-ции тетралин (IX) или декалин (X). VIII гидрируется гладко только в р-ре этанола, причем одновременно превращается в N-этилпиперидин (XI). Даны исходный продукт/I*г/г*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., конечный продукт, выход в %: II/I, 50/2, 92, 120, 160, циклогексан, 100; III/I, 50/2, 64,5, 180, 70, метилциклогексан; 93; IV/I, 50/2, 60, 150, 130, α, β-дициклогексилэтан, 90, т. кип. 256—270°, $n^{17,5}$ *D* 1,4770; V/I, 50/2, 52, 95, 60, IX, 91; V/I, 50/2, 80, 150, 280, X, 97; VI/I; 49/2, 126, 190, 140, тетрагидрофурфуриловый спирт, 80; VII/I, 51/4, 100, 80, 60, 3-(2-тетрагидрофурил)-пропанол, 93, т. кип. 102—105°/4—6 *мм*, n^{17} *D* 1,4580, VIII/I, 200/10 (204 *г* сп.), 50, 205, 540, XI, 78,5.

IV. Ni-катализатор (I) применен для гидрирования альдегидов и кетонов, которые гладко восстанавливаются таким способом до соответствующих первичных или вторичных спиртов. В случае кротонового альдегида (II) гидрируется также двойная связь; из ацетофенона (III) при 150° образуется этилбензол. На примере 2-этилгексеналя (IV) показано, что добавка NaOH или $C_6H_5N(CH_3)_2$ ускоряет гидрирование в 3—3,5 раза. Даны исходное в-во/ I, *г/г*, давление в *ат*, т-ра в °С, конечный продукт, выход в %: CH_3CHO/I, 50/2, 53,5, 100, 70, этанол, 88; II/I, 0,29/0,64, обычное давление, 17, 130, бутанол,—; C_6H_5CHO/I, 50/0,63, 37; 140, 130, $C_6H_5CH_2OH$, 90; IV/I, 110/5, 35, 160, 75, 2-этилгексанол, 91, т. кип. 168—182°, $n^{19,5}$ *D* 1,4313; альдоль (технич.)/I, 50/0,63, 25, 70, 140, водн. этанол, 30 и бутандиол-1,3, 50; CH_3COCH_3/I, 48/0,63, 24, 100, 260, *изо*-C_3H_7OH, 100; III/I, 18/1, 50, 30, 290, метилфенилкарбинол, 82; III/I, 20/1, 50, 150, 60, этилбензол, 70, вода, 14; фенилбензилкетон/I, 20/2, 30, 84, 70, фенилбензилкарбинол, 95, т. пл. 66—67° (из 75%-ного сп.); 4-ацетодифенил/I, 10/1, 53, 25, 140, метил-(*п*-фенил)-фенилкарбинол, 97, т. пл. 90—92° (из сп.); β-ацетилнафталин/I, 0,91/1, обычное давление, 24, 120, метил-β-нафтилкарбинол,—, т. пл. 71—72° (из петр. эф.); 5-диэтиламинопентанон-2/I, 30/1,55 (CH_3OH, 30 *г*, 1 *мл* 10 н. NaOH) 31, 95, 40, 5-диэтиламинопентанол-2, 74, т. кип. 101—102°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,4461.

V. Проведено гидрирование 5-диэтиламинопентанона-2 (I), дибензилкетона (II), ацетофенона (III), *п*-ацетодифенила (IV) и C_6H_5CHO (V) в присутствии Ni-катализатора (VI) и аммиака. В случае кетонов образуются преимущественно первичные амины и небольшое кол-во вторичных; в случае V — первичный амин и продукты уплотнения. Даны исходное в-во/VI, *г/г*, кол-во 20%-ного метонольного NH_3 в *г*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., конечные продукты, выход в %: I/VI, 35/1, 55, 70, 41,5, 90; 60, 5-диэтиламино-2-аминопентан (VII), 77, т. кип. 87—92°/16 *мм*, n^{20} *D* 1,4450, пикрат, т. пл. 134—136° (из сп.) и *бис*-(1-метил-4-диэтиламинобутил)-амин (VIII), 11, т. кип. 180—183° 15 *мм*, n^{25}- *D* 1,4557; I/VI, 35/1,55, 70, (10 н. NaOH, 1 *мл*) 40, 90, 60, VII, 82, и VIII, 3; II/VI, 80/2,154 (25%-ный NH_3 в CH_3OH), 47, 138, 130, β, β'-дифенилизопропиламин, т. кип. 183°/20 *мм*, т. пл. 47—48°, хлоргидрат, т. пл. 203—205°; III/VI, 30/2, (1 *мл* 10 н. NaOH), 70, 56, 90, метилфенилкарбинол (IX), 90, т. кип. 198—204°, n^{25}- *D* 1,5224, и α-фенилэтиламин (X), 5; III/VI, 30/2, 70, 71, 105, 120, IX, 16, X, 79; бензофенон/VI, 20/1,55, 60, 103, 163, 40, бензгидриламин, 70, т. кип. 144—149°/10 *мм*, пикрат, т. пл. 197—198° (из водн. сп.), хлоргидрат, т. пл. 257—258°; IV /VI, 20/1, 55, 60, 115, 180, 200, *п*-(α-аминоэтил)-дифенилэтан, 100, т. кип. 169—173°/12,5 *мм*, пикрат, т. пл. 159—160° (из CH_3OH); V/VI, 30/1,55, 73, 50, 70, 40, бензиламин, 36.

VI. Ni-катализатор (I) использован для гидрирования оксимов 5-диэтиламинопентанона-2 (II), циклогексанона (III), ацетофенона (IV) и дибензилкетона (V). При этом образуются соответствующие амины, однако, в случае II и IV наблюдалось образование исходных кетонов и NH_3. Даны исходное в-во/I, *г/г*, р-ритель — CH_3OH в *г*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в минутах, конечный продукт, выход в %: II/I, 30/1,55, 30, 26,5, 167, 80, 5-диэтиламинопентанон-2, 81; II/I, 28/1,55, 28, 29, 85, 80, 5-диэтиламино-2-аминопентан, 84; III/I, 22/2, 130, 28, 71, 60, циклогексиламин, 100; IV/I, 25/1,55,40, 27, 115, 90, α-фенилэтиламин (VI) 53, и ди-(α-фенилэтил)-амин, 20; при ведении р-ции в присутствии NH_3 и 134° получен с выходом 86%; V/I, 46/2, 80, 23, 88, 120, β, β'-дифенилизопропиламин.

VII. *п*-Нитрозодиметиланилин (I), нитробензол (II), *п*-нитроанилин (III), *п*-нитротолуол (IV), *м*-динитробензол (V), *п*-хлорнитробензол (VI), 4-нитро-7-метоксихинолин (VII) и 2-этокси-6-нитро-9-аминоакридин (VIII) восстанавливаются каталитически в присутствии Ni-катализатора (IX) из формиата Ni с образованием соответствующих аминов. Даны исходное в-во, его кол-во в *г* на 1,55 *г* IX, р-ритель в *г*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., конечный продукт, выход в %: I, 4,8, CH_3OH, 50, 16, 60, 30, *п*-аминодиметиланилин, 60; II, 20, C_2H_5OH, 50, 26, 75, 60, анилин, 80; III, 20, C_2H_5OH, 60, 31, 70, 30, *п*-фенилендиамин, 74; IV, 20, C_2H_5OH, 40, 28, 70, 70, *п*-толуидин, 70; V, 20, C_2H_5OH, 40, 26, 90, 70, *м*-фенилендиамин, 72; VI, 20, C_2H_5OH, 50, 24, 90, 110, *п*-хлоранилин, 56; VII, 20, CH_3OH, 40, 25, 80, 60, 4-амино-7-метоксихинолин, 51, VIII, 15, C_2H_5OH, 50, 25, 80, 70, 2-этокси-6,9-диаминоакридин, 45, т. пл. 123—124°.

VIII. Проведено восстановление в присутствии Ni-катализатора (I) гидразобензола (II), азобензола (III), 4-этокси-4'-(*п*-диметиламиносульфоанилидо)-сульфоазобензола 4-$C_2H_5OC_6H_4N{=}NC_6H_4SO_2NHC_6H_4SO_2N(CH_3)_2$ (IV), 4,4' -*бис*-(*п*-диметиламиносульфоанилидо)-сульфоазобензола (V), 4,4'-(*п*-сульфамидоанилидо)-сульфоазобензола (VI), Na-соли 4-(β-окси-α-азонафтил) бензолсульфоновой к-ты (VII), бензальанилина (VIII) и бензальазина (IX). Во всех случаях образуются соответствующие амины. Даны исходное в-во в *г*, давление

в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., конечный продукт, выход в % (во всех случаях использовано 1,55 *г* **I**, р-ритель CH_3OH или этанол 50—70 *мл*): **II**, 18, 18, 50, 60, анилин (**X**), 78; **III**, 25, 28, 70, 60, **X**, 80; **IV**, 20, 18, 80, 80, *n*-фенетидин, 76, 4-(*n*-диметиламиноанилидо)-сульфоанилин (**XI**), т. пл. 192—193° (изсп.),87; **V**, 3,4, 21, 105, 110, **XI**, 78; **VI**, 5,9, 27, 130, 120, 4-(*n*-сульфамидоанилидо)-сульфоанилин, 39, т. пл. 134—135° (из 50%-ного сп.); **VII** (р-ритель 80 *мл* воды), 15, 18,5, 90, 50, сульфаниловая к-та, 89, 1-амино-2-оксинафталин, 32; **VIII**, 30, 30, 60, 50, бензиланилин (**XII**), 84; **IX**, 30, 24, 95, 170, **XIII**, 51, дибензиламин, 30.

IX. Бензилцианид (**I**), пропионитрил (**II**), этиленциангидрин (**III**), 2,4-дихлорбензонитрил (**IV**) и 2-метил-4-амино-5-цианпиримидин (**V**) гидрируются каталитически в присутствии Ni-катализатора (**VI**). **I—IV** образуют при этом в качестве основного продукта первичные амины и немного вторичных аминов. Даны исходное в-во в *г* (во всех случаях использовано 1,55 *г* **VI**), р-ритель в *г*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., первичный амин, выход в %, вторичный амин, выход в %: **I**, 30, CH_3OH, 60, 37, 105, 50, β-фенилэтиламин (**VII**), 56, *бис*-(β-фенилэтил)-амин, 21; **II**, 30, этанол, 60, 58, 124, 60, пропиламин, 74, дипропиламин, 6; **III**, 30, CH_3OH,60, 58, 113, 50, γ-аминопропанол (**VIII**), 37, ди-(γ-оксипропил)-амин, 16; **IV**, 40, CH_3OH, 80, 49, 108, 30, 2,4-дихлорбензиламин (**IX**), 38, *бис*-(2,4-дихлорбензил)-амин, 8. При восстановлении **I**, **III**, **IV** в присутствии 20%-ного NH_3 в CH_3OH выход первичных аминов резко увеличивается, вторичных аминов не образуется, вовсе. Даны исходное в-во в *г*, объем р-ра NH_3 в CH_3OH в *мл*, давление в *ат*, т-ра в °С, время р-ции в мин., конечный продукт, выход в %: **I**, 47, 70, 30, 110, 120, **VII**, 80; **III**, 12, 30, 30, 99, 60; **VIII**, 69, **IV**, 49, 50, 58, 105, 55, **IX**, 82; **V**, 20, 100 (17%-ный NH_3 в бутаноле), 30, 124, 110; 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин, 91, т. пл. 128—131°, хлоргидрат, т. пл. 268—269°, дипикрат, т. пл. 216° (из CH_3OH), одновременно выделено очень немного соответствующего вторичного амина, т. пл. 269—271° (из C_4H_9OH). Л. Я.

61424. **Превращения *н*-декана в присутствии платинированного глинозема при повышенных температуре и давлениях водорода. Миначев Х. М., Шуйкин Н. И., Феофанова Л. М., Егоров Ю. П.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 352—357

Исследованы контактно-каталитич. превращения *н*-$C_{10}H_{22}$ в проточной системе над платинированным глиноземом (РЖХим, 1956, 12800) при повышенных т-ре и давлении H_2. *н*-$C_{10}H_{22}$ (т. кип. 174,11°) получен по р-ции Гриньяра действием C_3H_7CHO на $C_6H_{13}MgBr$, последующей дегидратацией образующегося *втор*-$C_{10}H_{21}OH$ над Al_2O_3 при 320° и гидрированием продукта р-ции в паровой фазе в присутствии 1%-ного Pt/C при 210° и нормальном давлении. *н*-$C_{10}H_{22}$ вводили в контакт с катализатором с объемной скоростью 1,1 $час^{-1}$, при мол. отношении H_2 : *н*-$C_{10}H_{22}$ = 5 : 1, давл. H_2 30—50 *ат* и т-ре 460°. Катализаты охарактеризованы n^{20} *D* и d^{20}_4 и содержанием ароматич. углеводородов, которые отделяли адсорбцией на силикагеле. *н*-Алканы отделяли от изоалканов при помощи мочевины. Продукты катализа подвергали спектральному анализу на спектрометре ИКС-11 (щель 0,2, *мм* конц-ия углеводорода в CCl_4 1 : 50 по объему). Установлено, что наибольшие изменения при увеличении числа CH_3-групп наблюдаются на пиках 3,51, 3,42 и 3,38 μ. С ростом разветвленности углеводорода уменьшаются первые два пика и возрастает третий. По величине отношения 3,51 : : 3,38 и 3,42 : 3,38 судили о степени разветвленности углеводорода. Найдено, что в описанных условиях *н*-$C_{10}H_{22}$ претерпевает ряд глубоких превращений, в результате которых образуются ароматич. углеводороды, пяти-и шестичленные цикланы и моно- и дизамещ. изоалканы состава C_7—C_{10}. Содержание монозамещ. деканов в общей массе изодеканов 70%. Я. К.

61425. **Конденсация насыщенных галоидопроизводных с ненасыщенными соединениями. X. Конденсация галоидопроизводных третичного бутила с пропеном, бутеном-1 и бутеном-2. Шмерлинг, Мейсингер** (Condensation of saturated halides with unsaturated compounds. X. Condensation of t-butyl halides with propene, 1-butene and 2-butene. Schmerling Louis, Meisinger E. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6217—6222 (англ.)

Исследована конденсация третичного хлористого (**I**), бромистого (**II**), иодистого (**III**) бутила с пропиленом (**IV**), бутеном-1 (**V**) и бутеном-2 (**VI**) в присутствии катализаторов типа $AlCl_3$. Р-ция проводилась или путем продувания олефина через р-р C_4H_9X в *н*-пентане (метод А), или при нагревании реакционной смеси в автоклаве под давлением N_2 30—50 *ат* (Б), или путем встряхивания смеси реагентов, загруженной в реактор при —65° и затем нагревшейся до ~20° (В). Основная схема р-ции: **I** + **IV** → $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(Cl)CH_3$ (**VII**). Вследствие изомеризации образующегося **VII** смесь содержит также 2-хлор-2,3-диметилпентан (**VIII**) и 3-хлор-2,3-диметилпентан (**IX**); побочно образуется примесь хлордеканов, состав смеси зависит от природы катализатора. Аналогично проходит р-ция **IV** с **II** и **III**. Основным продуктом взаимодействия **I** и **V** является 3-хлор-5,5-диметилгексан (**X**) с примесью 2- или 3-хлор-2,3-диметилгексана. Р-ция **I** с **VI** приводит к смеси 3-хлор-2,2,3-триметилпентана (**XI**) и 2-хлор-3,4,4-триметилпентана. **II** образует с **VI** 2-бром-3,4,4-триметилпентан (**XII**) и 3-бром-2,2,3-триметилпентан (**XIII**). Как катализаторы р-ции **I** с **IV** испытывались $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$, BF_3. Высший выход **VII** (44%) получен с $BiCl_3$ (Б, т-ра р-ции 22°). Катализаторы р-ции **II** с **IV** — $FeCl_3$ и $BiCl_3$; выход 2-бром-4,4-диметилпентана (в смеси с 2- и 3-бром-2,3-диметилпентаном) над $BiCl_3$ 49% (Б, т-ра 24°). Взаимодействие **III** и **IV** в присутствии $FeCl_3$ (Б, т-ра 24°) дало 47% смеси иодгексанов, разлагающейся при перегонке и стоянии. **I** и **V** конденсировались под действием $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$; высший выход **X** (56%) получен над $FeCl_3$ (В, т-ра от —15° до +35°). В конденсации **I** и **VI** испытывались $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$; лучший выход **XI** (65%) дает $FeCl_3$ (А, т-ра от —25° до —35°). Над $FeCl_3$ **II** и **VI** дали (А, т-ра 40°) 37% смеси **XII** (главный продукт р-ции) и **XIII**. Выделение полученных галоидопроизводных проводилось лишь в отдельных случаях; обычно реакционная смесь гидролизовалась и дегидратировалась, а образовавшаяся смесь спиртов или олефинов идентифицировалась по ИК-спектру поглощения. Третичные гептилхлориды легко гидролизуются и отщепляют HCl при ~20°. Дегидрохлорирование **VII** происходит при нагревании с водой до 200° и дает смесь 2,3-диметилпентена (50%), 2,2-диметилпентена (28%) и 2,4-диметилпентена (**XIV**) (22%); омыление в присутствии MgO при 200° или дегидрохлорирование натронной известью при 260° почти не дает **XIV**. Хлороктены, полученные из **I** и **V**, отщепляют HCl при нагревании с водой до 225°. Для сравнения синтезированы чистые 2,3-диметилпентанол-2(**XV**), 2,3-диметилпентанол-3(**XVI**), **VIII**, **IX** и 5,5-диметилгексанол-3 (**XVII**). **XV** (из *втор*-C_4H_9MgCl и ацетона), т. кип. 137—138°/760 *мм*, 51—52°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4276—1,4304; 3,5-динитробензоат, т. пл. 77—78°, двойное соединение с α-нафтиламином, т. пл. 105—106°. **XVI** (из *изо*-C_3H_7MgCl и $CH_3COC_2H_5$), т. кип. 137—138°/760 *мм*, 50—52°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4295—1,4309; 3,5-динитробензоат,

т. пл. 87°, двойное соединение с α-нафтиламином, т. пл. 107°, 10 *мл* **XV** и 30 *мл* конц. HCl встряхивают 5 мин. и оставляют на 48 час.; выход **VIII** 4 *г*, т. кип. 140—141°/760 *мм*, 49—50°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290. Так же получают **IX**, выход 5,5 *г*, т. кип. 141°/760*мм*, 50°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4317—1,4320. Из 3-хлор-5,5-диметилгексана (т. кип. 60—61°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4268) р-цией Гриньяра получен **XVII**, т. кип. 56—60°/10 *мм*, n^{20} *D* 1,4262; 3,5-динитробензоат, т. пл. 73—74°. Предыдущее сообщение см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3592. Л. К.

61426. Озонирование непредельных соединений. II. Исследование кривых поглощения озона непредельными соединениями и их смесями. Якубчик А. И., Касаткина Н. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 699—706

Исследованы кривые поглощения озона (КПО) различными непредельными соединениями (НС) и их смесями с целью выяснения влияния строения НС на скорость присоединения к ним озона. НС могут присоединять целое и не целое число молей озона. Не целое число поглощают НС, содержащие СО-группу, *трет*-C_4H_9 и C_6H_5. В-вам, поглощающим целое число молей озона, соответствуют КПО без перелома (соединениям, имеющим одну или несколько изолированных C = C-связей и ацетиленовым соединениям) и с переломом (НС, содержащим C = C- и C ≡ C -связи, сопряженную систему C = C-связей, несколько C = C-связей, из которых 2 находится в сопряжении и 2 C = C-связи, из которых одна находится в цикле). Для НС, поглощающих не целое число молей озона, получены КПО с переломом, характерные для в-в, содержащих C = C-связи и C_6H_5-группу, C ≡ C-связи и C_6H_5-группу, или несколько C = C-связей, из которых одна находится в сопряжении с СО-группой. По форме КПО можно судить о характере кратных связей и их взаимном расположении. Можно подсчитать кол-во озона на разных участках кривой и определить, сколько связей и какие связи озонируются в первую очередь и с большей скоростью. Возможность делать заключения о строении озонируемого в-ва по форме КПО подтверждена анализом продуктов озонолиза стирола и смеси диаллила и диметилацетилена (**I**). КПО смесей не отличаются от КПО индивидуальных соединений. Приведены КПО в-в и смесей (для смесей в скобках указано кол-во компонентов в %): винилбутилацетилен; аллиловый спирт (**II**) (49,4) + метил-*трет*-бутилэтилен (**III**) (50,6); **II** (42,5) + стирол (54,8); $CH_2 = CHCOOC_2H_5$ (53,1) + элаидиновая к-та (**IV**) (46,9); **II** (68,3) + **IV** (31,7); **II** (65,5) + тетраметилэтилен (**V**) (34,5); **II** (50,8) + **IV** (49,2); **II** (33,9) + **IV** (66,1); изопропенилацетилен; диаллил (39,7) + **I** (60,3); **III** (46, 7) + **V** (53,3); диаллил + диизопропенил; этиловый эфир коричной к-ты (58,1) + **IV** (41,9); стирол (36,1) + **IV** (63,9). Приведены типичные формы КПО различными НС. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46820. Я. К.

61427. Защита этинильной группы при восстановлении. Добсон, Рафейел (Protection of the ethynyl group during reduction. Dobson N. A., Raphael R. A.), J. Chem. Soc., 1955, oct. 3558—3560 (англ.)

Проведено непосредственное превращение ундекадиина-1,7 (**I**) в *транс*-ундецен-7-ин-1 (**II**) путем защиты 1-этинильной группы через Na-соль при прямом восстановлении **I**. Действием $NaNH_2$ в жидком NH_3 получают Na-соль **I**, которую восстанавливают Na в **II**. Защитное действие Na-соли **I** авторы объясняют ростом отрицательного заряда у конечного атома C, что создает барьер для атаки нуклеофильного Na. Структура **II** подтверждена ИК-спектром, а также гидратацией и последующим гидрированием в метилнонилкетон (**III**). **II** был превращен в 1-*цис*, 7-*транс*- и 1-*транс*, 7-*транс*-изомеры ундекадиен-1-карбоновой к-ты (соответственно **IV** и **IVa**). К суспензии $NaNH_2$(из 5,3 *г* Na в присутствии Fe $(NO_3)_3$) в 450 *мл* жидкого NH_3, при —40°, прибавляют (30 мин.) р-р 22,2 *г* **I** в 23 *мл* эфира, через 1 час перемешивания в смесь вводят за 45 мин. 10,5 *г* Na, перемешивают еще 1 час., добавляют 9 *г* NH_4Cl и оставляют стоять ~12 час., остаток обрабатывают водой и эфиром, выход **II** 75%, т. кип. 77—78°/19 *мм*, $n^{18}D$ 1,4480; ИК-спектр $\lambda_{макс}$ 970 и 3300 $см^{-1}$; Hg-соль **II**, т. пл. 34° (из $CH_3COOC_2H_5$), очень легко растворима во всех органич. р-рителях. Hg-соль **I**, т. пл. 38,5 ° (из н-C_3H_7OH). Р-р 4,4 *г* **II** в 20 *мл* спирта приливают к теплой смеси 1 *г* HgO, 0,5 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, 10 *мг* CCl_3COOH и 2 *мл* спирта. Встряхивают 20 час. при ~20°, выливают в 2 н. H_2SO_4, экстрагируют эфиром и фракционированием выделяют 3,2 *г* (*транс*-ундецен-7-она-2 (**V**), т. кип. 100—102°/10 *мм*, *n D* 1,4491(16°); семикарбазон, т. пл. 99,5—100° (из сп.). Гидрирование **V** в CH_3OH над 10 %-ным Pd/C дает **III**; семикарбазон, т. пл. 122—123° (из сп.). При обработке соединения Гриньяра (из **II**) CO_2 получают 1-*транс*-ундецен-7-ин-1-карбоновую к-ту, неполное каталитич. восстановление которой (Crombil., J. Chem. Soc., 1952, 2997) приводит к образованию **IV**. К р-ру C_2H_5MgBr (из 3 *г* Mg, в 200 *мл* эф.) прибавляют 17 *г* **II** в 20 *мл* эфира, кипятят 45 мин., добавляют 18 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ в 20 *мл* эфира, кипятят еще 6 час., по охлаждении обрабатывают 50%-ной CH_3COOH, экстрагируют эфиром *транс*-1,1-диэтоксидодецен-8-ин-2 (**VI**), выход 75%, т. кип. 112—114°/0,05 *мм*, *nD* 1,4552 (20°). 10,1 *г* **VI** в 100 *мл* этилацетата + 1 *г* 10%-ного Pd/C перемешивают в атмосфере H_2 до поглощения 975 *мл* H_2 (21°, 752 *мм*); после обычной обработки разгонкой выделяют 1,1-диэтоксидодекадиен-2-*цис*-8-*транс* (**VII**), т. кип. 94—98°/0,1 *мм*, *n D* 1,4496 (18°). Суспензию 5 *г* **VII** в 50 *мл* воды смешивают с 5 *г* $(COOH)_2$, перегоняют с паром, из конденсата эфиром извлекают додекадиен-2-*транс*-8-*транс*-аль (**VIII**), т. кип. 78—80°/0,04 *мм*, *nD* 1,4709 (17°); семикарбазон, т. пл. 151° (из сп.). 2,2 *г* **VIII** в 45 *мл* спирта смешивают с 2 *г* $AgNO_3$ в 4 *мл* воды, к смеси приливают постепенно 19 *мл* 1 н. NaOH, через 18 час. осадок отделяют, фильтрат после отгонки спирта в вакууме промывают эфиром, подкисляют 2 н. H_2SO_4 и эфиром экстрагируют **IVa**, т. кип. 128—130°/0,1 *мм*, т. пл. 35° (из петр. эф.), *n D* 1,4731 (20°); соль бензилтиомочевины, т. пл. 158—159° (из $CH_3COOC_2H_5$). О. Н.

61428. 1,2-дихлор-1,2-диметоксиэтан. Саммербелл, Нелсон (1,2-dichloro-1,2-dimethoxyethane. Summerbell R. K., Nelson B. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5444 (англ.)

Хлорированием 1,2-диметоксиэтана (**I**) получен неустойчивый 1,2-дихлор-1,2-диметоксиэтан (**II**). **I**, синтезированный из $CH_3OCH_2CH_2OH$ и $(CH_3)_2SO_4$ (Groggins, «Unit. Processes in Organic Synthesis», McGraw-Hill Book Co., New. York, N. Y., 1935, p. 481), очищают путем кипячения (7 час.) с 1 н. HCl, обрабатывают NaOH и перегоняют над Na, т. кип. 84,5—85°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,3798, d^{20}_{20} 0,864. Через 1,4 моля **I** пропускают ток Cl_2 (10 час., 125°), перегонкой (45—65°/4 *мм*) и последующей кристаллизацией выделяют **II**, выход 7,5%, т. кип. 48—50°/4 *мм*, т. пл. 68—71° (из эф.). **II** быстро разлагается на воздухе с выделением HCl. Гидролизом и последующей обработкой $C_6H_5NHNH_2$ из **II** получен озазон глиоксаля, т. пл. 168—171°. 0,03 моля **II** с 0,25 моля C_6H_5MgBr дают диметиловый эфир гидробензоина, выход 13 %, т. пл. 139—141°. В. А.

61429. О взаимодействии углекислого газа с алкоголятами некоторых спиртов (об алкилуглекислых солях). Куров В. П., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1955, № 6, 99—102

Получен ряд Li-, Na- и K-солей алкилугольных к-т, содержащих нормальные или разветвленные, или непредельные радикалы. Синтезированные соединения обладают смешанными функциями соль — сложный эфир. $CH_3OCOOLi$ получают пропусканием CO_2 в подогретый р-р CH_3OLi, после чего р-р фильтруют и обрабатывают абс. эфиром. Аналогично получают $C_3H_7OCOOLi$ и $C_4H_9OCOOLi$. Все Li-соли растворимы в CH_3OH. Р-цией CO_2 с C_3H_5ONa получен $CH_2 = CHCH_2OCOONa$. Насыщением CO_2 теплых р-ров соответствующих алкоголятов получены $(CH_3)_2CHCH_2OCOONa$, *н*-$C_5H_{11}OCOOK$, *н*-$C_5H_{11}OCOORb$ и *н*-$C_5H_{11}OCOONa$.

И. Г.-Ф.

61430. Реакция между хлорангидридами кислот и ацетиленом. Вакаяма, Ито, Сугиномэ (酸鹽化物に對するアセチレンの反應. 若山誠治, 伊東辰二, 杉野目浩), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 94—96 (япон.)

Изучена р-ция между хлорангидридами к-т и ацетиленом (I) с целью синтеза β-хлорвинилкетонов $RCOCH{=}{=}CHCl$ (II). В соответствии с прежними работами (Cornillot, C. r., 1935, **201**, 837—838; Price C. C., Pappalardo J. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 261) хлорангидриды низших жирных к-т гладко реагируют с I в присутствии $AlCl_3$, образуя II. Аналогично гладко проходит р-ция между I и хлорангидридами высших жирных к-т. C_6H_5COCl (III) реагирует с I значительно труднее, выход II ($R = C_6H_5$) невысокий; р-ция между $C_6H_5CH_2COCl$ (IV) и I проходит как с хлорангидридами жирных к-т; однако хлорангидрид β-фенилпропионовой к-ты (V) дает с I не II, а гидриндон (VI). Хлорангидрид *о*-нитробензойной к-ты образует при взаимодействии с I (0°, тетрахлорэтан) смолу, а хлорангидрид *о*-ацетоксибензойной к-ты не реагирует с I. К р-ру 1 моля $AlCl_3$ в 3-кратном кол-ве CCl_4 добавляют при т-ре не выше 10° р-р 1 моля хлорангидрида к-ты в 2-кратном кол-ве CCl_4, проводят 3 часа при 5° ток I, разлагают смесь ледяной водой, извлекают эфиром, из эфирной вытяжки выделяют II (даны R, выход в *г* чистого II, т. кип. °C / *мм*, т. пл. °C): CH_3, 32; 41 / 21, —; *изо*-C_4H_9, 50; 77—78 / 22, —; *н*-C_6H_{13}, 75; 86—87 / 5,5, —; $n^{21}D$ 1,4646; d_4^{21} 0,9871; *н*-C_7H_{15}, 74; 90—93 / 4,5; 22—22,5; $n^{25}D$ 1,4632; d_4^{25} 0,9733; *н*-C_8H_{17}; 77; 111—113 / 5; 20—21; $n^{21}D$ 1,4652; d_4^{21} 0,9695; *н*-C_9H_{19}; 58; 125—127 / 4; 35—35,5; *н*-$C_{10}H_{21}$; 54; 131—134 / 4; 32—32,5; *н*-$C_{11}H_{23}$; 61; —, 44,5—45; *н*-$C_{12}H_{25}$; 68; 41—42; *н*-$C_{13}H_{27}$; 64; —, 53,5—54; *н*-$C_{15}H_{31}$; 67; —, 60,5—61. К 24,5 *г* $AlCl_3$ в 50 *г* тетрахлорэтана прибавляют 20 *г* III в тетрахлорэтане (1 : 2), проводят I при 15° 3 часа, обычно выделяют II ($R = C_6H_5$), выход 21%, т. кип. 125—130° / 18 *мм*; 93—95° / 3 *мм*; аналогично из 4 *г* IV при 0° получают 4 *г* II ($R = C_6H_5CH_2$), который при действии $C_6H_5NH_2$ дал $C_6H_5CH_2COCH = CHNHC_6H_5$, т. пл. 81,5—83° (из лигр.). В аналогичных условиях из 4,1 *г* V получено 0,7 *г* VI, т. кип. 107° / 7 *мм*; семикарбазон, т. пл. 239°.

Л. Я.

61431. О продуктах конденсации бутаналя с ацетоном. Годмари, Арно (Sur les produits de condensation du butanal avec l'acétone. Gaudemaris Gabriel de, Arnaud Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1311—1313 (франц.)

При конденсации бутаналя (I) с ацетоном в мягких условиях (Eccott, Linstead, J. Chem. Soc., 1930, **132**, 905) получен гептанол-4-он-2, выход 84%, т. кип. 92° / 12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360, при перегонке которого с J_2 образуется *транс*-гептен-3-он-2 (II), выход 85%, т. кип. 85—86° / 52 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, $\lambda_{макс}$ 224 *мμ*, 13200; динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 127°; семикарбазон (СК), т. пл. 114°, $\lambda_{макс}$ 260 *мμ*, ε 26 100. В ИК-спектре II найдена частота 980 $см^{-1}$, характерная для *транс*-этиленовых кетонов. При конденсации в жестких условиях получается не *цис*-изомер II (см. ссылку выше), а смесь (III) (т. кип. 70° / 13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4495; СК, т. пл. 155° (испр.), состоящая на 30% из II и на 70% из 2-этилгексен-2-аля (IV), т. кип. 61—62° /14 *мм*, 92,1° / 50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540, $\lambda_{макс}$ 230 и 312 *мμ*, ε 18300 и 51; ДНФ, т. пл. 125,5° (испр.); СК, т. пл. 155° (испр.). В ИК-спектре III присутствуют частоты 2698 и 801 $см^{-1}$ (последняя характерна для трехзамещ. двойной связи). IV получен также с выходом 57% конденсацией I в присутствии анионообменной смолы («Allasion A. S.»). Приведены кривые ИК-спектров II, III и IV.

И. К.

61432. α,α-Дипропилянтарная кислота. Аллес, Кандиа, Султанбава (αα-Dipropylsuccinic acid. Alles B. J. P., Kandiah A., Sultanbawa M. U. S.), J. Chem. Soc., 1956, March, 797 (англ.)

Взаимодействием KCN с $(C_3H_7)_2C = C(CN)COOC_2H_5$ (I) и последующим гидролизом продукта присоединения синтезирована $HOOCC(C_3H_7)_2CH_2COOH$ (II). Смесь 30 *г* KCN, 40 *г* I, 70 *мл* воды и 200 *мл* спирта оставляют стоять 8 дней (~30°), спирт удаляют, остаток обрабатывают 60 *мл* конц. HCl, разбавляют водой и экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток кипятят 72 часа с конц. HCl, получают II, выход 25 *г*, т. пл. 86—87° (из разб. HCl). 10 *г* II нагревают с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 4 часа, получают ангидрид II, выход 9 *г*, т. кип. 145—147°/14—15 *мм*; моноанилид, т. пл. 124,5° (из водн. ацетона).

Е. Ц.

61433. Синтез некоторых высших жирных кислот. Бергман, Иш-Шалом (Synthesis of some higher fatty acids. Bergmann Ernst D., Ish-Shalom M.), Bull. Res. Council Israel, 1955, **A5**, № 1, 65—66 (англ.)

Методом, описанным ранее (Fieser L. F., Szmuszkovicz J., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3352), синтезированы *н*-$C_{14}H_{29}COOH$, *н*-$C_{18}H_{37}COOH$ и *н*-$C_{21}H_{43}COOH$. 42 *г* циклопентанона дают с $C_{10}H_{21}MgBr$ (из 13,4 *г* Mg и 122 *г* $C_{10}H_{21}Br$) смесь децилциклопентанола и децилциклопентена, выход 55%, т. кип. смеси 132—144°/2 *мм*. 40 *г* полученной смеси окисляют 120 *г* H_2CrO_4, выход $C_{10}H_{21}CO(CH_2)_3COOH$ (I) 70%, т. пл. 81—82° (из CH_3OH и циклогексана). 2 *г* I восстанавливают 2 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в присутствии 1,6 *г* KOH и 10 *мл* $(HOCH_2CH_2)_2O$, выход $C_{14}H_{29}COOH$ 1,5 *г*, т. пл. 52,5° (из CH_3OH). Аналогично из 6 *г* Mg, 61,3 *г* $C_{12}H_{25}Br$ и 24,7 *г* циклогептанона получают смесь додецилциклогептанола, додецилциклогептена и $C_{24}H_{50}$, выход смеси 40 *г*, т. кип. 170—175°/3 *мм*. Окисление смеси приводит к образованию $C_{12}H_{25}CO(CH_2)_5COOH$, вы д 45%, т. пл. 75° (из лигр.); 4 *г* последней дают 3 *г* $C_{18}H_{37}COOH$, т. пл. 69° (из петр. эф.). Из 33,3 *г* циклогексанона, 8,9 *г* Mg и 112 *г* $C_{16}H_{33}Br$ аналогично получают цетилциклогексанол, выход 49%, т. кип. 186—196°/0,5 *мм*, который окисляют до $C_{16}H_{33}CO(CH_2)_4COOH$ (II), выход 40%, т. пл. 79—80° (из циклогексана) (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2487). Восстановление II приводит к $C_{21}H_{43}COOH$, т. пл. 80° (из сп.)

Е. Ц.

61434. Синтетическое применение реакции обессеривания. Часть I. Синтез жирных кислот. Баджер, Родда, Сасс (Synthetical applications of the desulphurisation reaction. Part I. The synthesis of fatty acids. Badger G. M., Rodda H. J., Sasse W. H. F.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4162—4168 (англ.)

Синтезирован ряд жирных к-т путем обессеривания скелетным Ni производных тиофена (I) — алкилтие-

нилмасляных к-т (ТМК), ацилтиофенов (АТ) и теноилпропионовых к-т (ТПК). Синтез АТ: из 2,5-диметил-**I**, CH_3COCl и $AlCl_3$ в CS_2; из **I** (или 2-этил-**I**), хлорангидрида и $SnCl_4$ в C_6H_6 (—5°—0°) получают производные **I**; 3-ацетил-2,5-диметил-(**II**), 2-гептаноил-, 2-этил-5-гептаноил-(**III**), 2-ундеканоил-2,5′-этилоктаноил-(выход в % т. кип. в °C соответственно): 75, 118/16 *мм* и 128/39 *мм*; 84, 170—171/22 *мм*; 90, 102—104/0,05 *мм*; оксим, т. пл. 39°; 80, 136—137/0,05 *мм*; 87,105/0,04 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 96° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 143° (из сп.). Для восстановления АТ нагревают 2 часа с 60%-ным р-ром N_2H_4 **II** в этиленгликоле, остальные в диэтиленгликоле (**IV**), отгоняют воду и N_2H_4 (170—195°), прибавляют (80°) КОН, нагревают (2 часа, 135—180°) (указаны получаемое в-во, выход в % и т. кип. в °C):3-этил-2,5-диметил-**I**, 85, 80/28 *мм*, 2-гептил-**I**, 97, 120/20 *мм*; 2-этил-5′-октил-**I**, 88, 78—79/0,05 *мм*; 2-ундецил-**I**, 91, 104/0,06 *мм*. Синтез ТПК: к р-ру 1 моля янтарного ангидрида и 2,2 моля $AlCl_3$ в 1 *л* $C_6H_5NO_2$ добавляют (0,5 часа, 0°) 1 моль **I** или гомолога **I** в 500 *мл* $C_6H_5NO_2$, выделяют β-ТПК, выход 55—63% (даны т. пл. в °C):2-β-ТПК, 118—119 (из воды); 2-этил-5-ТПК, 95 (из толуола); 2,5-диметил-3-ТПК, 111 (из петр. эф.); 4-этил-2,5-диметил-3-ТПК (**V**), 92 (из бзл.-петр. эф.), *п*-бромфенациловый эфир (БЭ), т.пл. 89 (из петр. эф); 5-гептил-2-ТПК, 102 (из бзл.); 5-ундецил-2-ТПК, 108—109 (из бзл.); 5-этил-5′-октил-2-ТПК, 70 (из петр. эф.); 5-бром-2-ТПК (**VI**), 141 (из ксилола). При восстановлении ТПК (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2487) на 1 моль ТПК берут 3,62 моля N_2H_4, 3,38 моля КОН и 2,13 *л* **IV**, получают γ-ТМК (приводятся выход в % и т. кип. в °C): 2-ТМК, 95, 120/0,5 *мм*; БЭ, т. пл. 57—58°; 5-этил-2-ТМК (**VII**), 80, 150/0,5 *мм*; 2,5-диметил-3-ТМК (**VIII**), 88, 124/0, 0,04 *мм* (т. пл 55—56°);5-гептил-2-ТМК (**IX**), 88, 152/0,04 *мм*, т. пл. 39—40° (из петр. эф.); 5-ундецил-2-ТМК (**X**), 83, 200/0,07 *мм*, т. пл. 32°; 5-этил-5′-октил-2-ТМК (**XI**), 89,192/0,1 *мм* и 180/0,04*мм*. В этих условиях **V** не восстанавливается. К смеси 42 *г* **I** и 63 *г* 72%-ной H_2SO_4 добавляют (5 мин., 60—65°) 19,5 *мл* ацетона, выдерживают 4 часа (70°), добавляют воду, извлекают $CHCl_3$, выход 2,2-ди-2′-тиенилпропана (**XII**) 57%, т. кип. 74—76°/0,05 *мм*. К смеси 10,4 *г* **XII** и 25,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ добавляют (5 мин., 100°) 0,2 *г* J_2 в 20 *мл* эфира, нагревают 2 часа, добавляют 0,25 *г* $NaHSO_3$ в 20 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$, упаривают, остаток хроматографируют на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф., вымывают C_6H_6), выход 2,2-ди-(5′-ацетил-2-тиенил)-пропана (**XIII**) 60%, т. пл. 75—75,5° (из сп.). Смесь 4,6 *г* Br_2, 3,17 *г* NaOH в 27 *мл* воды и 1,4 *г* **XIII** перемешивают 10 час. (0°—15°), нагревают 30 мин., обрабатывают SO_2, перегоняют с паром, из остатка получают (переосаждая из р-ра $NaHCO_3$ HCl (к-той)) 2,2-ди-(5′-карбокси-2′-тиенил)-пропан (**XIV**), выход 62%, т. пл. 275—277° (разл.). 20 *г* 2-ацетил-**I** кипятят (8,5 часа, ток N_2) над скелетным Ni W-7 (из 125 *г* сплава Ni/Al) (Беллика, Адкинс. Синтезы орган. препаратов, IV, 349, М. 1953) в толуоле, получают 1 *г* додекандиона-2,11 (**XV**); в тех же условиях, но над катализатором W-6 (см. там же) в спирте получено 1,2 *г* **XV**, 4,94 *г* гексанона-2 и 1,2 *г* CH_3CHO, а 20 *г* **III** (кипятят 6 час.) дали тридеканон-7, выход 90%. При обессеривании 2-ТМК (Papa, Schwenk, Ginsberg, J. Organ. Chem., 1949, **14**, 723) получают октановую к-ту, выход 44%; последняя образуется также из 2-ТМК со скелетным Ni в р-ре NaOH и в 10%-ном р-ре соды (100°, 1,75 часа), выходы (в % соответственно) 48 и 73. **VII** в р-ре соды превращают в декановую к-ту, выход 51%, которую получают также при кипячении **VII** в толуоле над W-6, выход 38%; в тех же условиях **VIII** в C_6H_6 дает 5-этилоктановую к-ту (**XVI**), выход 41%, т. кип. 83—84°/1,05 *мм*; *п*-бромбензилтиурониевая соль (БС), т. пл. 142—143° (из водн. сп., затем из толуола). В р-ре соды синтезированы (перечисляются исходное в-во, полученная к-та, выход в % и т. кип. в °C): **VIII**, **XVI**,93,—; **IX**, пентадекановая, 82, 138—139/0,05 *мм*; **X** (при 80°), нонадекановая, 99,—; *п*-фенилфенациловый эфир (ФЭ), т. пл. 98—98,5° (из сп.); БЭ, т. пл. 87—87,5° (из сп.);**XI**, 13-этилгексадекановая, 88, 156/0,1 *мм*; ФЭ, т. пл. 70° (из сп.); БЭ, т. пл. 40,5° (из водн. сп.); **XIV**, 6,6-диметилундекандиовая, 93, т. пл. 71° (из бзл.-петр. эф); *бис*-БЭ, т. пл. 136° (из сп.), *бис*-ФЭ, т. пл. 100° (из сп.); 2-ТПК, 4-кетооктановая (**XVII**), 57, 168—170/15 *мм*; **V**, 5,6-диэтил-**XVII**, —, 120—121/0,06 *мм*; БС, т. пл. 138—139° (из водн. сп.); **VI**, **XVII**, 25,—. В другом опыте из **VI** получена, вероятно, 4,13-дикетогексадекандиовая к-та, выход 3,5%, т. пл. 152—153° (из сп.).
Т. А.

61435. Изучение галоидированных сложных эфиров. Часть 1. Сложные эфиры третичного трихлорбутанола с некоторыми ароматическими монокарбоновыми кислотами. Гупта, Сривастава (Studies on halogenated esters. Part I.—Esters of tertiary trichlorobutanol with some aromatic monocarboxylic acids. Gupta Indu, Srivastava N. P.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 48—50 (англ.)

Синтезирован ряд галоидированных сложных эфиров, обладающих антисептич. и инсектицидными свойствами. К 2 *г* безводн. $ZnCl_2$ прибавляют 10 *мл* C_6H_5-COCl, 10 *г* третичного трихлорбутанола (**I**), после прекращения выделения HCl нагревают 2 часа при 70—75°, прибавляют 50 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром *трет*-трихлорбутилбензоат, выход 85%, т. кип. 276—278°. Аналогично получен *трет*-трихлорбутилацетат из CH_3COCl и **I**, выход 89%, т. кип. 196—197°. При конденсации 2-ClC_6H_4COCl с **I** в присутствии пиридина в течение 2 час. получен *трет*-трихлорбутиловый эфир 2-хлорбензойной к-ты, т. пл. 72°. Аналогично получены *трет*-трихлорбутиловые эфиры *м*- и *п*-хлорбензойной, *п*-нитробензойной, *о*-, *м*- и *п*-толуиловой к-т с т-рами плавления, соответственно 69°, 76°, 142°, 56°, 64°, 85°.
И. М.

61436. О радикальном присоединении этилового эфира трихлоруксусной кислоты к гептену-1 и изучение щелочного дегидрирования этилового эфира 2,2,4-трихлорнонановой кислоты. Дюпон, Дулу, Пижроль (Sur la fixation radicalaire du trichloracétate d'éthyle sur l'heptène-1 et l'étude de la déchlorhydratation, par les alcalis, du trichloro-2,2,4 nonanoate d'éthyle. Dupont Georges, Dulou Raymond, Pigerol Charles), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1101—1106 (франц.)

Изучено щел. дегидрохлорирование этилового эфира 2,2,4-трихлорнонановой к-ты (**I**), образующегося при взаимодействии гептена-I (**II**) с $CCl_3COOC_2H_5$ (**III**) в присутствии перекиси бензоила. Приведены кривые нейтр-ции **I** посредством КОН на холоду и при нагревании (80°). При действии одной молекулы КОН (0,75 н. спирт. КОН, 2 часа, ~20°) омыляется эфирная группа и образуется 2,2,4-трихлорнонановая к-та, которая циклизуется частично на холоду и полностью при нагревании до 2,2-дихлор-4-*н*-амилбутиролактона (**IV**), что подтверждено гидрированием **IV** (водн. р-р + КОН над Ni-катализатором до 4-*н*-амилбутиролактона (**V**), т. кип. 105°/2*мм*; гидразинолактон, т. пл. 83° (из эф.). При действии двух молекул КОН (0,97 н. спирт. КОН, ~20°) образующийся первоначально **IV** омыляется и дает К-соль 2,2-дихлор-4-оксинонановой к-ты (**VI**), что подтверждено гидрированием **VI** над Ni-катализатором в присутствии КОН до 4-оксинонановой к-ты, которая при перегонке лактонизуется, образуя **V**. При действии трех молекул КОН (третья молекула нейтрализуется только при нагревании, кипячение 45 мин.)

получаются K-соль 2-хлор-4-оксинонен-2-овой к-ты (**VII**), превращенная обработкой $(CH_3)_2SO_4$ в метиловый эфир, выход 33%, т. кип. 130°/3 *мм*, и составляющий 60% нейтр. части гексилиденгексаналь (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130°) (**VIII**), образующийся по схеме: **VII** + KOH → $C_5H_{11}CHOHCH_2COCOOK$ → $C_5H_{11}CHO + CH_3COCOOH$; гексаналь димеризуется под влиянием KOH до **VIII**, а $CH_3COCOOH$ или полимеризуется или превращается в CH_3COOH. Дегидрохлорирование **I** избытком спирт. р-ра KOH (кипячение в течение 40 час.) приводит к образованию сложной смеси полимеров, из которой удается выделить хроматографированием на Al_2O_3 метиловый эфир 2-бутилоктен-2-овой к-ты. 0,66 моля **II**, 1,02 моля **III** и 0,0413 моля перекиси бензоила (добавляют тремя порциями) кипятят 20 час., разгонкой выделяют **I**, выход 70%, т. кип. 122—125°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,470, d^{20}_4 1,136. 0,05 моля **I** гидрируют в присутствии 14 *г* KOH, 100 *мл* воды и 8 *г* Ni-катализатора; после подкисления, экстрагирования эфиром и перегонки получают 7,9 *г* **V**, выход 49%, т. кип. 121—122°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,460, d^{20}_4 0,976. Л. И.

61437. О сравнительной устойчивости по отношению к щелочным агентам гидролиза эфиров кетопараконовой кислоты, получаемых оксикарбонилированием эфиров кетоянтарной кислоты. Гордон, Го, Лалуа, (Sur la stabilité comparée, vis-à-vis des agents, d'hydrolyse alcalins, des esters cétoparaconiques, produits d'hydroxycarbonylation des esters oxalacètiques. Gordon Emmanuel, m-me, Gault Henry, Laloi Léonce), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 293—295 (франц.)

По своей устойчивости к щел. гидролизу эфиры 2-кетопараконовой к-ты $COCOC(R)(COOC_2H_5)CH_2O$ (**I**) подразделяются на две группы в зависимости от природы R при C(3). **I**, где R=алкил, устойчив при обычной т-ре к щел. агентам, растворяется в р-рах $KHCO_3$ и K_2CO_3 и при подкислении выделяется неизмененным. **I**, где R = $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, C_6H_5, Br или Cl, гидролизуются при перемешивании их эфирных р-ров с конц. р-ром $KHCO_3$ при ~20° с расщеплением лактонного цикла, присоединением двух молекул воды и образованием щавелевой к-ты (**II**) и соответственно диэтилового эфира метилянтарной к-ты, этиловых эфиров α-этокси-, α-фенил-α-бром- и α-хлоракриловых к-т. Лактон щавеливолимонной к-ты, содержащей Br при C(3), гидролизуется аналогично, образуя **II** и этиловый эфир α-бромпропилентрикарбоновой к-ты. $H_5C_2OOCCOCR_2COOC_2H_5$ (где R=CH_3, Br) в отличие от эфиров **I** при действии NH_3 или $C_6H_5NH_2$ расщепляется с образованием амида или анилида **II**, $(CH_3)_2CHCONH_2$ и $(Br)_2CHCONH_2$ соответственно. Л. И.

61438. Некоторые реакции α-кето-β-карбэтокси-γбутиролактона. Обара (α-ケト-β-カルベトオキシ-γ-ブチロラクトンの諸反應.第1報. 小原平太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec.; 1954, **75**, № 10, 1095—1097 (япон.)

α-Кето-β-карбэтокси-γ-бутиролактон (**I**) образует аддукты со следующими соединениями (указаны реагент, т. пл. аддукта в °С): NH_3, 170—171 (разл.); NH_2-NH_2, 157—157,5 (разл.); $C_6H_5NHNH_2$, 128,5—129 (разл.); *н*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 134—135; $(C_2H_5)_2NH$, 159—160 (разл.); $NH_2CONHNH_2$, 139—139,5 (разл.); NH_2OH, 132—133 (разл.). Нагревают смесь 1,7 *г* **I**, 1,0 *г* $C_6H_5NH_2$ и 1,5 *мл* конц. HCl в 25 *мл* C_2H_5OH 10—15 мин., концентрируют, прибавляют воду; получают 1,5 *г* желтого продукта (**II**), т. пл. 67—68°. 1,7 *г* **I** в 50 *мл* 20%-ной HCl нагревают с $C_6H_5NH_2$ 20—25 мин., получают 0,49 *г* белых кристаллов (**III**), т. пл. 153—154°. Ни **II**, ни **III** не являются продуктами присоединения; эмпирич. ф-ла обоих $C_{13}H_{13}O_4N$.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 18, 12290. K. N.

61439. Реакционноспособные нитрильные группы. II. Взаимодействие цианоэфиров с водными растворами аминов. Херунц, Экснер, Бенневилл (Reactive nitrile groups. II. The reaction of cyanoesters with aqueous amines. Hurwitz Marvin J., Exner Lawrence J., Benneville Peter L. de), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3251—3253 (англ.)

В связи с изучением реакционной способности нитрилов исследована р-ция метилового эфира циануксусной (**I**) и метилового эфира β-цианпропионовой (**II**) к-т с водн. р-рами аминов. Найдено, что в отличие от динитрилов малоновой и янтарной к-т **I** и **II** реагируют с 1,1,3,3-тетраметилбутиламином (**III**) и циклогексиламином (**IV**) с образованием солей. При р-ции с морфолином (**V**) и первичными аминами, строение которых не создает пространственных затруднений, образуются N,N'-замещ. диамиды. Предложена циклич. схема аминолиза и гидролиза производных янтарной к-ты. Р-ция **II** с RNH_2 идет с образованием $RNHCOCH_2$-CH_2CONHR (перечисляются **R**, мол. соотношение «эфир : амин: вода», выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 1,0 :3,1:2,2; 98,173—175; C_2H_5, 1,0 : 2,1 : 2,2, 41, 190—192; *н*-C_4H_9, 1,0 : 2,1 : 2,2, 44, 186—188; *н*-C_8H_{17}, 1,0 : 2,3 : 2,0, 73, 160—162; 2-этилгексил, 1,0 : 2,1 : 1,0, 28, 88—90; C_6H_5, 1,0 : 2,3: 2,0, 0; — ; $C_6H_5CH_2$, 1,0 : 4,0 : 12,0, 68, 209—211. Взаимодействием **II** с **V** и пиперидином (**VI**) при соотношении «**II**: амин: вода» = = 1 : 4 : 12 (48 час., 95—105°) получают диморфолид, выход 23 %, т. пл. 177—178°, и дипиперидид, выход 40 %, т. пл. 169—170° (разл.), янтарной к-ты. Взаимодействием **II** с **IV** получают N, N'-дициклогексилсукцинамид, т. пл. 238°. Р-цией **II** с **III** получают β-цианпропионовокислый 1,1,3,3-тетраметилбутиламмоний, выход 80%, т. пл. 126—127°. Аминолизом ангидрида янтарной к-ты (**VII**), при соотношении «**VII**:амин : : вода» = 1 : 4 : 12 (48 час., 95—105°), бензиламином (**VIII**), **III** и **VI** получают соответственно N,N'-дибензилсукцинамид (**IX**), выход 70%, т. пл. 210—211°, соль **III** и янтарной к-ты, выход 87%, т. пл. 167—168°, кислую соль **VI** и янтарной к-ты, выход 6%, т. пл. 143—144° (из *изо*-C_3H_7OH) и не кристаллизующуюся среднюю соль **VI** и янтарной к-ты. Аминолизом сукцинимида в тех же условиях действием **VIII**, **III** и **VI** получают **IX**, выход 87%, соль **III** и моноамида янтарной к-ты (**X** — моноамид янтарной к-ты) выход 93%, т. пл. 180—181°, и соль **VI** и **X**, выход 50%, т. пл. 170—171°. При аминолизе **X** действием **VIII** и воды получают **IX**, выход 70%. При р-ции **VIII** в тех же условиях с **I** и цианацетамидом (**XI**) получают N, N'-дибензиламид малоновой к-ты, выход 92 и 95% соответственно, т. пл. 139—140°; из продуктов р-ции **VIII** с фенилацетонитрилом регенерирована большая часть исходных продуктов. При р-ции **III** с **I** и **XI** получен 1,1,3,3-тетраметилбутиламмонийцианоацетат, выход 52 и 60% соответственно, т. пл. 99—101°. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 51841. С. С.

61440. Реакция азотистокислого серебра с α-галоидэфирами. Корнблум, Чалмерс, Даниэлс (The reaction of silver nitrite with α-haloesters. Kornblum Nathan, Chalmers Mary E., Daniels Ralph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6654—6655 (англ.)

Взаимодействием $RCHJCOOC_2H_5$ (**I**) и $AgNO_2$ получены $RCH(NO_2)COOC_2H_5$ (**II**). При изучении кинетики р-ции непрореагировавший галоидный алкил определяли с помощью щел. гидролиза в присутствии скелетного Ni и последующего титрования $AgNO_3$. Для $(CH_3)_2CHJ$ при 0° конц-ия уменьшается на 50% за 8 мин.,

для **I** (R = CH_3) — за 4860 мин.; $RCHBrCOOC_2H_5$ (R = H или CH_3) реагируют с $AgNO_3$ при 25—28° в течение 6,5 дня только на 12—15%. Обсуждается механизм р-ции. 0,3 моля **I** прибавляют по каплям при перемешивании к 0,6 моля $AgNO_2$ в 500 *мл* абс. эфира (1,5 часа, 0°), смесь перемешивают при ~20°, фильтруют и упаривают. Получены **II** (приведены R, т. кип. **I** в °С/*мм*, $n^{20}D$, продолжительность р-ции в час., выход **II** в %, т. кип. **II** в °С/*мм*, $n^{20}D$) : H, 60/3, 1,5045, 48, 77, 71—72/3, 1,4245; CH_3, 49/7, 1,4963, 48, 80, 75—76/9, 1,4210; C_2H_5, 46/1, 1,4923, 54, 75, 82—83/8, 1,4233; C_4H_9, 84/4, 1,4873, 144, 84, 80—81/3, 1,4302. **II** растворимы в р-ре $NaHCO_3$ и выделяются без изменения при подкислении CH_3COOH, содержащей $(NH_2)_2CO$. Е. Ц.

61441. Химия N-алкил-N-нитрозамидов. I. Методы получения. У а й т (The chemistry of the N-alkyl-N-nitrosoamides. I. Methods of preparation. W h i t e E m i l H.); (J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** N 22, 6008—6010 (англ.)

Проверены и сопоставлены известные методы нитрозирования N-алкиламидов — подкисление водн. р-ра $NaNO_2$ и амида (А), действие N_2O_3 (Б) и NOCl (В) с новыми методами: действие смеси $NaNO_2$-CH_3COOH (Г) и N_2O_4 (Д). Получены N-алкил-N-нитрозамиды RN(NO)COR′(перечисляются R, R′, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{25}D$) : *н*-бутил, метил (**I**), А, 80, 35—37/0,1, 1,4425; изобутил, метил (**II**), А, 73, 30—32/0,1, —, —; *н*-бутил, 3,5-динитрофенил (**III**), Г, 96, —, 63—63,5 (разл.), —; изобутил, 3,5-динитрофенил (**IV**), Г, 91, —, 66,5—67 (разл.), —; **IV**, Д, 95, —, 67—67,5 (разл.); *втор*-бутил, фенил (**V**), Е, 95, Д, 87; *втор*-бутил, 3,5-динитрофенил (**VI**), В, 85; циклогексил, метил (**VII**), Д, 88, циклогексил, этоксил (**VIII**), Г, 79,; α-фенилэтил, метил (**IX**), Д, 88, —,—. **V—IX** разлагаются при ~20°. По методу Г к р-ру 0,01 моля амида в смеси 10 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 0° прибавляют 0,22 моля $NaNO_2$ в течение 5 час., выдерживают 10 час. при 0°, выливают на лед, экстрагируют эфиром, промывают 5%-ным р-ром Na_2CO_3, водой, нитрозамид в зависимости от его устойчивости или перегоняют под вакуумом (при т-ре<40°) или перекристаллизовывают из смеси эфир-пентан. По методу Д 0,03 моля безводн. CH_3COONa прибавляют к р-ру 0,015 моля N_2O_4 в CCl_4 или CH_3COOH при —60°, смесь нагревают до 0° и добавляют 0,01 моля амида, через 10—20 мин. выливают на лед, далее по методу Г (в случае нестойких нитрозамидов (**V—VIII**) обработку ведут при 0°). Разработан быстрый колич. метод денитрозирования: 0,26 *г* (+)-N-(*втор*-бутил)-бензамида (**X**) (т. пл. 90—91°, оптич. чистота 64,6%) нитрозируют по методу Д, полученный р-р нитрозосоединения в CCl_4 смешивают с 10 мл 0,5 н. водн. р-ра $Na_2S_2O_3$ и денитрозируют, пропуская HBr (2°, 10—15 мин.), получают 0,208 *г* **X**, выход 80%, т. пл. 89—91° (оптич. чистота 64%). ИК-спектр подтверждает идентичность с исходным в-вом. Нитрозированием N-(*н*-бутил)-*n*-толуолсульфамида по методу Г получают N-(*н*-бутил)-N-нитрозо-*n*-толуолсульфамид, выход 94%. В отсутствие $NaNO_2$ получен N-ацетил-N-(*н*-бутил)-*n*-толуолсульфамид, выход 91%, т. пл. 54,5°—55°. Метод Д рекомендуется как наиболее эффективный при использовании избытка безводн. CH_3COONa для предотвращения денитрозирования действием HNO_3. Авторы считают вероятным следующий механизм р-ции: $RNHCOR' + ONX \rightarrow [RNH(NO)COR']^+X^- \rightarrow RN(NO)COR' + HX$, где X = NO_3^- в случае Д, Cl^- в случае В, NO_2^- в случае Б, CH_3COO^- в случае Г и, возможно, NO_2^- или H_2O в случае А. Перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (р-ритель) для RNHCOR′: *н*-бутил, метил, 125/13,—; изобутил, метил, 125/20, —; *втор*-бутил, метил, 119/18, —; *трет*-бутил, метил, —, 99—100 (эф.); *н*-бутил, 3,5-динитрофенил,—, 109—110 ($CHCl_3$); изобутил, 3,5-динитрофенил,—, 161—162 (эф.-$CH_3COOC_2H_5$); *втор*-бутил, 3,5-динитрофенил, —, 173—174 (эф.-$CH_3COOC_2H_5$); *втор*-бутил, фенил,—, 95—96 (эф.); циклогексил, метил, —, 106—107 (эф.); циклогексил, этоксил, —, 57—58 (пентан); α-фенилэтил, метил, —, 78—91°. С. С.

61442. Химия N-алкил-N-нитрозамидов. II. Новый метод деаминирования алифатических аминов. У а й т (The chemistry of the N-alkyl-N-nitrosoamides. II. A new method for the deamination of aliphatic amines. W h i t e E m i l H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6011—6014 (англ.)

Разработан новый метод деаминирования алифатич. аминов, состоящий в ацилировании амина, нитрозировании амида (см. РЖХим, ...) и термич. отщеплении N_2 из образовавшегося N-алкил-N-нитрозамида (**I**) с получением соответствующего сложного эфира или к-ты. По сравнению с обычным деаминированием р-цией с HNO_2 обеспечивается больший выход и меньшая примесь изомерных спиртов. Приведены условия и результаты термич. обработки различных **I** общей ф-лы RN(NO)COR′ (перечисляются R, R′, р-ритель, т-ра в °С, выход R′COOR в %, выход RCOOH в %, соотношение изомеров R′COOR (*н*-, *изо*-, *втор*-, *трет*-)): *н*-бутил, 3,5-динитрофенил, гексан, 69, 83, 17 (99 : : 0 : 1 : 0); *н*-бутил, 3,5-динитрофенил, гептан; 75, 82,— (99 : 0 : 1 : 0); *н*-бутил, 3,5-динитрофенил, декалин, 192,30, 40 (90 : 0 : 4 : 0); *н*-бутил, 3,5-динитрофенил, CH_3COOH , 70, 13,—, (78: 0 : 22: 0); *н*-бутил, метил, гептан, 85, 79, 16; *н*-бутил, метил, CCl_4, 77, 67, 18 (99 : : 0 : 1 : 0); *н*-бутил, метил, диоксан, 95, 78, 19; *н*-бутил, метил, *n*-ксилол, 95, —, 21; *н*-бутил, метил, $CHCl_3$, 61, —, 21; изобутил, 3,5-динитрофенил, гексан, 69, 66, 33 (0 : 95, 5 : 3,5 : 1); изобутил, 3,5-динитрофенил, гептан, 98,61, —, (0 : 91,5 :7,5 : 1); изобутил, 3,5-динитрофенил, декалин, 115, 44, 49 (0 : 87 : : 11 : 2); изобутил, 3,5-динитродифенил, ацетонитрил + Na_2CO_3, 81, 30, — (0 : 91 : 7 : 2); изобутил, 3,5-динитрофенил, ацетонитрил, 81, 11, 53 (0 : 45 : : 25 : 30); изобутил, 3,5-динитрофенил, CH_3COOH, 25, 8, —(0 : 45: 15: 40); изобутил, 3,5-динитрофенил, диоксан, 80, 64, 35 (0 : 91 : 8 : 1); изобутил, метил, гептан, 90, —, 33; изобутил, метил, CCl_4, 77, 62, 37 (0 : 94 : 4,5 : 1,5); изобутил, метил, пиридин, 85, —, 35; *втор*-бутил, 3,5-динитрофенил, CCl_4, 30, 26, 59 (0 : 0 : 100 : 0); *втор*-бутил, фенил, пентан, 25, 23, 64 (0 : 0 : 100 : 0); *втор*-бутил, метил, CCl_4, 60, —, 67 (0 : 0 : 100 : 0); циклогексил, метил, пентан, 36, 50, 38; циклогексил, этоксил, CCl_4, 70, 36, 43; α-фенилэтил, метил, пентан, 36, 35, —; α-фенилэтил, метил, диоксан, 45, 32,55. Соотношение изомеров определено сравнением ИК-спектров полученных продуктов (в CCl_4) со стандартными смесями чистых эфиров. Для отщепления N_2 от **I** р-р **I** (напр. R = изобутил; R′ = = 3,5-динитрофенил) в р-рителе (гексане) кипятят при перемешивании 15 час. Бутилены поглощаются CCl_4, реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают 3,5-динитробензойную к-ту и из р-ра в гексане выделяют изобутиловый эфир 3,5-динитробензойной к-ты, т. пл. 84—85°. Деаминирование нитрозоацетамидов можно проводить, не выделяя их в чистом виде. 1 моль амина охлаждают до—80°, медленно добавляют 1,5 моля CH_3COOH и затем (без охлаждения) 1 моль $(CH_3CO)_2O$, по окончании р-ции CH_3COOH отгоняют, неочищ. амид нитрозируют и деаминируют как указано выше. Из *н*-бутиламина получают *н*-бутилацетат, выход 56%. Аналогично **I** реагируют в описанных условиях N-алкил-N-нитрамиды, нитрозосульфамиды и нитрозоуретаны. К р-ру 50 *мл* 90%-ной HNO_3 (*d* 1,5) в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при —15° прибавляют 0,187 моля N-(*н*-бутил)-ацетамида, смесь выдерживают

10 час. при 4°, пентаном извлекают N-(*н*-бутил)-N-нитроацетамид (II), выход 71,5%, т. кип. 45—47°/0,5 *мм*, n^{25} *D* 1,4542. При обработке II аналогично I в CCl_4 при 77° (15 час.) выделяется N_2O, и получают *н*-бутилацетат, выход 75%, CH_3COOH и 1-бутен, выход 23%. При деаминировании действием HNO_2 из изобутиламина получают смесь изомерных спиртов, содержащую небольшие кол-ва нитроалканов и нитратов. С. С.

61443. Синтез холиновых эфиров одноосновных карбоновых кислот. Таммелин (Syntheses of choline esters of monobasic carbonic acids. Tammelin L. E.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 1, 145—146 (англ.)

Ацилирование 1 моля $(CH_3)_2N(CH_2)_2OH$ действием 1 моля $(RCO)_2O$ (нагревание, ~90°, 12—24 часа) и последующая обработка продукта р-ции $(CH_3)_2N(CH_2)_2$-OCOR (I) избытком (~100%) CH_3J в абс. эфире (3 дня, 25°, в р-цию вводят все фракции I) приводит к образованию холиновых эфиров одноосновных к-т общей ф-лы $(CH_3)_3N^+(J^-)(CH_2)_2OCOR$ (II). Приведены R, т. кип. I в °C /8 *мм*, $n^{20}D$ I, выход II в %, т. пл. II в °C: CH_3, 68, 1, 4300, 93, 161; C_2H_5, 70, 1,4310, 92,130; C_3H_7, 81, 1,4320, 93, 87. Е. Ц.

61444. О гидратации ацетиленовых производных, содержащих аминогруппу в различном положении. Кулкес (Sur l'hydratation des composés acétyléniques contenant une fonction aminée en position variable. Koulkes Michel), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1789—1791 (франц.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1954, 48011) изучена р-ция гидратации β-и γ-аминопроизводных ацетиленовых углеводородов $RC\equiv C(CH_2)_nN(CH_3)_2$ (I), где $R = C_2H_5$, $n = 2$ (Iа), $R = C_4H_9$, $n = 2$ (Iб) и $R = C_3H_7$, $n = 3$ (Iв). Гидратацию проводили разб. H_2SO_4 в присутствии $HgSO_4$ по ранее описанной методике (J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1033) с выходом соответствующих кетонов 65—70%. При гидратации I в соответствии с указанными данными кислород главным образом присоединяется к углероду, наиболее удаленному от атома N. Образование 4—5% β-аминокетонов из Iа и Iб устанавливалось по превращению их иодметилатов при нагревании в соответствующие винилкетоны. Из Iб получены $C_5H_{11}COCH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 68°/0,5 *мм*, n^{15} *D* 1,4375; иодметилат, т. пл. 133—134°, и $C_4H_9CO(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (II), т. кип. 102°/15 *мм*, $n^{18}D$ 1,4370; иодметилат II (III), т. пл. 99—100°; строение II доказано встречным синтезом из $Cl(CH_2)_3CN$ и C_4H_9MgBr через промежуточные $C_4H_9CO(CH_2)_3Cl$ и $C_4H_9CO(CH_2)_3N(CH_3)_2$. Гидратацией Iв получена смесь 23—24% III (γ-производного) и 76—77% δ-производного $C_3H_7CO(CH_2)_4N(CH_3)_2$ (IV), т. кип. 104°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350; иодметилат, т. пл. 102—103°, выделяется из смеси кристаллизацией из спирта при —15°. IV идентифицирован встречным синтезом из ω-хлорвалеронитрила и C_3H_7MgBr. А. К.

61445. Синтез аминоалкенолов. Лысенко Ф. У., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 205—207

В поисках соединений с местноанестезирующим действием р-цией $(R)_2NCH_2COCH_3$ (I) и $CH_2 = CHCH_2MgBr$ (II) синтезированы непредельные аминоспирты $(R)_2NCH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH=CH_2$ (III) и их *n*-нитро- и *n*-аминобензойные эфиры (а $R = C_2H_5$, б $R = CH_3$). К 300—320 *мл* р-ра II (из 42 *г* Mg, 72 *г* $CH_2 = CHCH_2Br$ в 450 *мл* эф., 2—3 часа) прибавляют за 1 час эфирный р-р 30 *г* Iа, через 12 час. разлагают льдом, выход IIIа 70%, т. кип. 98°/15 *мм*, $n^{13}D$ 1,4489, d_4^{13} 0,8731. Смесь 5,3 *г* 4-$NO_2C_6H_4COCl$ и 5 *г* IIIа в C_6H_6 кипятят 10 час., после охлаждения подкисляют HCl (по конго), водн. р-р нейтрализуют 10%-ным NaOH, извлекают C_6H_6 *n*-нитробензойный эфир IIIа, хлоргидрат (IV), выход 6 *г*, т. пл. 185°. 4 *г* IV восстанавливают 10 *г* Fe-стружек и 80 *мл* 5%-ной HCl (40—50°, 4—5 часов), смесь насыщают 10%-ным р-ром Na_2CO_3, экстрагируют эфиром, вытяжку упаривают, приливают эфирный р-р HCl, выход хлоргидрата *n*-аминобензойного эфира IIIа, 2,4 *г*, т. пл. 68°. Аналогично IIIа, готовят IIIб, выход 70%, т. кип. 91—92°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, d_4^{20} 0,8782; хлоргидрат *n*-нитробензойного эфира IIIб (V), т. пл. 124° (разл.). Восстановить V не удалось. Е. Ц.

61446. Синтез некоторых дииодидов *бис*-(карбаминохолинов), обладающих курареподобным действием. Сообщение 2. Дииодиды алкилиден-*бис*-(карбаминохолинов). Делаби, Шабрие, Наже (Synthèse de quelques diiodures de *bis*-(carbamoylcholine) doués d'activité curarisante. 2e mémoire: diiodures d'alcoylidène *bis*-(carbamoylcholine. Delaby Raymond, Chabrier Pierre, Najer Henry), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 212—216 (франц.)

Конденсацией альдегидов с β-хлорэтилкарбаматом (I) получен алкилиден-*бис*-(β-хлорэтилкарбаматы) (II), которые, легко заменяя Cl на J, дают алкилиден-*бис*-(β-иодэтилкарбаматы) (III); последние присоединяют $(CH_3)_3N$, образуя дииодиды алкилиден-*бис*-(карбаминохолинов) (IV). Курареподобная активность IV значительно ниже таковой у соответствующих дииодидов полиметилен-*бис*-(карбаминохолинов) $NH_2COOCH_2CH_2Cl$ I + RCHO → $RCH(NHCOOCH_2CH_2Cl)_2$ II → $RCH(NHCOOCH_2CH_2J)_2$ III → $RCH(NHCOOCH_2CH_2N(CH_3)_3J)_2$ IV. В смесь 1 моля карбоната гликоля и 30 *мл* воды постепенно при 10—20° вносят 140 *г* 25%-ного NH_3, оставляют 2 часа при 0° и 24 часа при 20°, перегонкой получают β-оксиэтилкарбамат (V), выход 92%, т. кип. 175°/17—18 *мм*, т. пл. 30°. К 0,5 моля V при 0° постепенно прибавляют 0,75 моля $SOCl_2$, оставляют на 2 часа при 0° и 12 при 20°, получают I, выход 87%, т. пл. 75—76° (из воды). 0,05 моля I, 20 *мл* воды, 0,5 *мл* конц. HCl и 4,5 *мл* 30%-ного р-ра CH_2O кипятят, осадок промывают водой, получают II (R = H), выход 52 %, т. пл. 148° (из сп.). Так же получены следующие II (даны R, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): CH_3, 46, 154,5, сп.; C_2H_5, 64, 154,5—155, сп.; C_6H_5, 72, 183, бзл. 0,01 моля II (R = H) кипятят 26 час. с 50 *мл* ацетона и 15 *г* NaJ, ацетон отгоняют, остаток промывают водой и получают III (R = H), выход 68%, т. пл. 167,5—168,5° (из сп., разл.). Также получены следующие III (даны R, выход в %, т. пл. в °C (все из сп.)): CH_3, 61, 172—173,5; C_2H_5, 64, 143—144: C_6H_5, 71, 166—167. Смесь 0,005 моля III (R = H), 100 *мл* ацетона и 0,02 моля $(CH_3)_3N$ нагревают в запаянной ампуле при 100° и оставляют на два дня, осадок переосаждают эфиром из CH_3OH, получают IV (R = H), выход 55%, т. пл. 206—207° (разл.). Так же получены IV (даны R, выход в %): CH_3, 83; C_2H_5, 65; C_6H_5, 56. Все IV кристаллизуются из CH_3OH-этилацетата; при нагревании разлагаются. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54489. И. К.

61447. Изучение аналогов ацетилхолина. Пател (Studies in acetylcholine-analogue. Patel R. P.), Indian J. Pharmacy, 1955, **17**, № 7, 138—140 (англ.)

Синтезирован аналог ацетил-β-метилхолина (I) с замкнутым циклом — δ-триметиламмоний-γ-валеролактон (II), обладающий пониженной по сравнению с I мускариновой и никотиновой активностью. Конденсацией эпихлоргидрина (III) с Na-малоновым эфиром (IV) получают Na-производное α-карбэтокси-δ-хлор-γ-валеролактона (V), из которого выделяют α-карбэтокси-δ-хлор-γ-валеролактон (VI). Гидролизом VI и декарбоксилированием получают δ-хлор-γ-валеролактон (VII), из которого взаимодействием с NaJ и $(CH_3)_3N$ (VIII) синтезируют иодид II. К IV (из 7*г* Na в 75 *мл* абс. сп. и 48 *г* малонового эф.) прибавляют 2,8 *г* III (т-ра не

выше 40°) и отфильтровывают **V**, т. пл. 172° (разл.; из сп.). **V** подкисляют разб. H_2SO_4 и извлекают эфиром **VI**, т. кип. 180—182°/12 *мм*. 15 *г* **VI** в 75 *мл* HCl (*d* 1,16) кипятят, упаривают досуха, остаток растворяют в эфире и после отгонки р-рителя нагревают при 140°, получают **VII**, т. кип. 130—135°/12 *мм*. Р-р 2,9 *г* **VII** в 10 *мл* спирта кипятят 3 часа с 3,5 *г* NaJ, отгоняют спирт, остаток растворяют в C_6H_6, обрабатывают при 0° 6 *мл* 20%-ного р-ра **VIII** в C_6H_6, оставляют на 24 часа при 20°, нагревают 8 час. при 100°, осаждают эфиром, осадок растворяют в абс. спирте, р-р упаривают и получают иодид **II**, т. пл. 110° (из изобутанола). Т. К.

61448. Гидразиноалканолы. Гевер (Hydrazinoalkanols. Gever Gabriel), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1283, 1285 (англ.)

Получен ряд гидразиноалканолов различными методами. Действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**I**) на $RCHCH_2O$ (**II а — б**) (здесь и далее **а** $R = CH_3$; **б** $R = C_2H_5$; **в** $R = C_4H_9$) синтезированы $RCHOHCH_2NHNH_2$ (**IIIа — в**), охарактеризованные в виде кислых солей с $(COOH)_2$ (**КЩС**). Р-цией **I** с 2,3-эпоксибутаном (**IV**) получен 3-гидразинобутанол-2 (**V**). При действии $ClCH_2CHOHCH_3$ (**VI**), или изомерного $HOCH_2CHClCH_3$ (**VII**) на **I** в щел. среде при 95—100° образуется только **IIIа**. Из **VII** и **I** в отсутствие щелочи при 28° получена смесь **IIIа** и $OHCH_2CH(NHNH_2)CH_3$ (**VIII**). Аналогично из $Cl(CH_2)_4OH$ (**IX**), **I** и NaOH при 95—100° образуется только тетрагидрофуран, при 30° без NaOH получен 4-гидразинобутанол-1 (**X**). Р-цией $Cl(CH_2)_3OH$ с **I** получен 3-гидразинопропанол-1 (**XI**). Сделан вывод, что без NaOH при 28—30° галоидгидрины частично реагируют с **I** с прямым замещением. Восстановление $CH_3CH(NHNH_2)COOC_2H_5$ (**XII**) и $C_4H_9CH(NHNH_2)COOC_2H_5$ при помощи $LiAlH_4$ ведет соответственно к **VIII** и 2-гидразиногексанолу-1 (**XIII**). К р-ру 40 *г* NaOH в 250 *г* **I** при 95° прибавляют постепенно 94,5 *г* **VI**, упаривают, отделяют NaCl и получают **IIIа**, выход 72%, т. кип. 92—93°/2 *мм*. Аналогично получен **XI**, выход 65%, т. кип. 102—104°/0,6 *мм*. К 155 *г* **I** постепенно прибавляют при 60—65° 44,5 *г* **IV**, нагревают 1 час при 90—95° и выделяют **V**, выход 79%, т. кип. 81—85°/2,3 *мм*. Аналогично получены следующие **III** (указаны исходный **II**, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **IIа**, 78, 100—101/6; **IIб**, 72, 107—110/0,3; **IIв**, 65, 113/1,2. К 23 *г* **I** прибавляют за 5 мин. при 27—29° 10 *г* **IX**, через 20 час. (~20°) добавляют 25 *мл* CH_3OH и р-р CH_3ONa (из 2,1 *г* Na), выделено 5,2 *г* **X**, т. кип. 118°/2 *мм*. К р-ру 126 *г* хлоргидрата **XII** прибавляют р-р C_2H_5ONa (из 17,2 *г* Na), упаренный в вакууме фильтрат экстрагируют эфиром, прибавляют р-р 42 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира, нагревают 3 часа, выделено 4 *г* 2-аминопропанола-1 (**XIV**) (оксалат, т. пл. 125—126°) и 8,3 *г* **VIII**, т. кип. 65—74°/0,5 *мм*. Аналогично получен **XIII**, выход 44%, т. кип. 95°/1,1 *мм*. К спирт. р-ру **IIIа** прибавляют небольшой избыток спирт. р-ра $(COOH)_2$, нагревают до кипения, выделяют КЩС **IIIа**, т. пл. 127—128° (из сп.). Аналогично получены КЩС следующих в-в (указана т. пл. в °С): **IIIб**, 114—115; **IIIв**, 122—123; **V**, 149—150; **VIII**, 115—116; **X**, 109—110; **XI**, 126—128; **XIII**, 110—112. К р-ру 12 *г* KOH в 25 *мл* воды прибавляют р-р 37,8 *г* **XIV** в 35 *мл* воды, нагревают до 95°, добавляют за 12 мин. 11,2 *г* 90%-ного NH_2OSO_2H в 25 *мл* воды, нагревают еще 15 мин., подкисляют CH_3COOH и выделяют **VIII**, выход 45%. Из **VIII** и KCNO получен (—20°, 12 час.) соответствующий замещ. семикарбазид и его конденсацией с 5-нитрофуральдегидом-2 $NO_2CH = CH — CH = CH (CH = NNRCONH_2)O$ (**XV**) ($R = CH(CH_3)CH_2OH$), выход 30%, т. пл. 204—205° (из водн. сп.). Аналогично получены следующие **XV** (указаны R, выход в %, т. пл. в °С): $(CH_2)_3OH$, 43, 162—163; $(CH_2)_4OH$, 37, 157—158; $CH_2CHOH(CH_2)_3CH_3$, 57, 131—132. **IIб** получен из $C_2H_5CHBrCH_2OH$ (3,5-динитробензоат, т. пл. 71°); **IIв** синтезирован из $C_4H_9CHBrCH_2OH$ (3,5-динитробензоат, т. пл. 49°). Приведен УФ-спектр **XV**. В. А.

61449. 1,2-*бис*-этилмеркаптоацетилен. Баганц, Трибш (Über 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin. Baganz Horst, Triebsch Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 895—898 (нем.)

Продолжены исследования 1,2-*бис*-этилмеркаптоацетилена (**I**) (см. РЖХим, 1955, 45812), полученного с выходом 48% путем хлорирования 1,2-*бис*-этилмеркаптоэтилена (**II**). Хлорированием **I** или **II** получен 1,2-*бис*-этилмеркаптотетрахлорэтан (**III**); последний при р-ции с анилином дает *бис*-(N, N′-дифениламидин) щавелевой к-ты (**IV**) и дианил изатина (**V**). Р-р 0,007 моля 1,2-*бис*-этилмеркаптодихлорэтилена в 2 *мл* CH_3COOH нагревают с 3,3 *г* 30%-ной H_2O_2, через несколько дней выпадает 1,2 *бис*-этилсульфонилдихлорэтилен, выход 10%, т. пл. 105° (из воды). К 0,2 моля **II** в 100 *мл* безводн. CCl_4 добавляют $CaCl_2$, пропускают ток Cl_2 (0,6 моля) при (—8)—(—4°) и перемешивании, CCl_4 отгоняют в вакууме, выход **III** 75%, т. пл. 56° (из петр. эф.). **III** разлагается спиртом с образованием HCl и этилмеркаптана. К р-ру 0,8 моля анилина в 100 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют по каплям 0,1 моля **III** в 100 *мл* C_6H_6, перемешивают 6 час., отделяют хлоргидрат анилина, р-р пропускают через колонку с Al_2O_3, C_6H_6 вымывают **V**, выход 25%, т. пл. 211° (из сп.); вымыванием спиртом или CCl_4 получают **IV**, выход 60%, т. пл. 154—154,5° (из бзл. + лигр.); пикрат, т. пл. 182°; дихлоргидрат, т. пл. 242° (осаждение эф. из спирт. р-ра). Е. Ц.

61450. Радикальная реакция между цетеном и сероводородом. Акаси, Ханабуса, Ода (セテンと硫化水素とのラジカル反應. 明石博吉, 英哲, 小田良平), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1954, **57**, № 6, 447—448 (япон.)

При действии H_2S на цетен (**I**) в присутствии перекиси бензоила (**II**) проходит радикальная р-ция по схеме: **II** → $2C_6H_5COO^{\cdot}$; $H_2S + C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow {}^{\cdot}SH + C_6H_5COOH$; **I** + $^{\cdot}SH \rightarrow C_{14}H_{29}\dot{C}HCH_2SH$; $C_{14}H_{29}\dot{C}HCH_2SH + C_6H_5CO\dot{O} \rightarrow C_{14}H_{29}CH(OCOC_6H_5)CH_2SH \rightarrow C_{13}H_{27}CH = CHCH_2SH$ (**III**) + C_6H_5COOH. 0,1 моля **I** нагревают до 85—90°, проводят ток H_2S и за 4—5 час. добавляют порциями 0,03 моля **II**, обрабатывают эфиром, промывают р-ром соды, из эфирного р-ра разгонкой выделяют неизмененный **I** (67%) и **III**, выход 21,5%, т. кип. 193—196°/3 *мм*, 200—205°/7 *мм*. Л. Я.

61451. Изучение алифатических сульфонильных соединений. II. 2,3-диметилбутан-1-сульфонилхлорид. Скотт, Хеллер (A study of aliphatic sulfonyl compounds. II. 2,3-dimethylbutane-1-sulfonyl chloride. Scott Robert B., Jr, Heller Morgan S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1159—1164 (англ.)

С целью изучения стерич. влияния β-CH_3-группы на скорость алкоголиза (СА) алифатич. сульфохлорида исследован этанолиз $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2SO_2Cl$ (**I**) и $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2SO_3C_2H_5$ (**II**) нагреванием в кипящем р-ре HCl в абс. спирте. Установлено, что СА **I** (k 0,047 мин$^{-1}$) меньше СА октансульфонилхлорида-1 (k 0,089 мин$^{-1}$) и больше СА октансульфонилхлорида-2 (k 0,014 мин$^{-1}$). СА **II** (k=0,026 мин$^{-1}$) меньше СА $CH_3(CH_2)_6CH_2SO_3C_2H_5$ (k = 0,051 мин$^{-1}$). Хлорсульфонированием $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ (**III**) получен **I**. Строение **I** доказано встречным синтезом. **II** образуется как промежуточный продукт при этанолизе **I**, конечным продуктом этанолиза является $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2SO_3H$ (**IV**). Смесь 1,5 моля **III** и равного объема CCl_4 обрабатывают

смесью 0,8 моля Cl_2 и 1,5 моля SO_2 (0—10°, 1 час, освещение лампой 150 *вт*), разгонкой выделяют **I**, выход 0,32 моля, т. кип. 61°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4607, d_4^{25} 1,1524. 4 моля **III** хлорируют (Cherbuliez, Schnauder, Helv. chim. acta, 1923, 6, 249), фракционированием выделяют 0,4 моля $(CH_3)_2CClCH(CH_3)_2$ (**V**), т. кип. 55°/108 *мм*, 111—112°/754 *мм*, $n^{25}D$ 1,4171, и 0,4 моля $ClCH_2CH(CH_3)$-$CH(CH_3)_2$ (**VI**), т. кип. 65°/108 *мм*, 122,5—123°/754 *мм*, $n^{25}D$ 1,4201. При действии C_6H_5NCO на соответствующий реактив Гриньяра (РГ) получают из **VI** $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2CONHC_6H_5$, т. пл. 109,5—110,5°; из **V** — $(CH_3)_3CCH(CH_3)CONHC_6H_5$, т. пл. 78,5—79°. РГ из 1 моля **VI** (выход 75%) медленно прибавляют при 10° к р-ру 1,27 моля SO_2Cl_2 в эфире, выход **I** 0,33 моля, т. пл. 48—49° (из 2,2,4-триметилпентана + + $CHCl_3$); бензиламид, т. пл. 81—82° (из 2,2,4-триметилпентана). Действием CH_3CHN_2 на **IV** получают **II**, выход 90%, т. кип. 82°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4377, d_4^{25} 1,0437; **II** получают из C_2H_5J и Ag-соли **IV** с выходом 80%. 0,01 моля **I**, 0,014 моля HCl и 0,18 моля абс. спирта кипятят различное кол-во времени и определяют состав полученных смесей. Аналогично исследуют смесь из 0,005 моля **II**, 0,0116 моля HCl и 0,14 моля спирта. При кипячении 0,005 моля **II** с 20 *мл* спирта в течение 8 час. образуется 0,0037 моля **IV** (*к* 0,003 мин⁻¹). Приведена кривая этанолиза **I**. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 26077. Е. К.

61452. Изучение алифатических сульфонильных соединений. III. Образование сульфонилхлоридов из реактивов Гриньяра. Скотт, Гейл, Хеллер, Луц (A study of aliphatic sulfonyl compounds. III. Sulfonyl chloride formation from Grignard reagents. Scott Robert B., Jr, Gayle John B., Heller Morgan S., Lutz Robert E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1165—1168 (англ.)

Предложен механизм образования RSO_2Cl (**I**) при взаимодействии реактивов Гриньяра (РГ) с SO_2Cl_2, согласно которому вероятными промежуточными продуктами являются соли RSO_2H. На основании этого разработан улучшенный метод синтеза **I**. Через эфир. р-р РГ пропускают SO_2, полученную суспензию RSO_2-MgX обрабатывают Cl_2. Выходы **I** при этом вдвое выше, чем по методу, описанному ранее (Cherbuliez, Schnauder, Helv. chim. acta, 1923, 6, 249); **I** получаются относительно чистые. Через разб. эфир. р-р РГ (из 0,45 моля C_6H_5-CH_2Cl) пропускают SO_2 (4 часа), затем Cl_2 (6 час.), фильтруют, после отгонки эфира получают $C_6H_5CH_2SO_2$-Cl, выход (неочищ.) 53%. Через РГ (из 1 моля 1-хлор-2,3-диметилбутана, выход 90%) разб. эфиром до 340 *мл* пропускают SO_2 1 час, разбавляют 75 *мл* эфира и обрабатывают Cl_2 аналогично предыдущему, получают $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2SO_2Cl$, выход (неочищ.) 84%, считая на РГ. Е. К.

61453. Действие нитрила акриловой кислоты на N-монозамещенные дитиокарбаматы. Делаби, Дамьен, Седан-Пенн (Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates N-monosubstitués. Delaby Raymond, Damiens Robert, Seyden-Penne Robert, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 7, 910—913 (франц.)

В отличие от RR′NCSSNa (РЖХим, 1954, 44589; 1956, 3778) RNHCSSNa не реагируют с $CH_2{=}CHCN$ (**I**) с цианэтилированием и образованием $RNHCSSCH_2CH_2CN$(**II**). Так, из $C_6H_5CH_2NHCSSNa$ и **I** в воде образуется $C_6H_5CH_2NCS$ (**III**) и $S(CH_2CH_2CN)_2$ (**IV**). Однако **IIа** (R = $C_6H_5CH_2$) получен с высоким выходом р-цией **I** с $C_6H_5CH_2NHCSSH \cdot C_6H_5NH_2$ в присутствии CH_3COOH; без нее или в присутствии минер. к-т выход **IIа** значительно снижается. Аналогично получены **IIб** (R = CH_3), **IIв** (R = C_2H_5) и **IIг** (R = $C_6H_5CH_2CH_2$). В щел. среде **IIа** разлагается на **III** и $HSCH_2CH_2CN$, который в результате гидролиза и окисления превращается в $(SCH_2CH_2COOH)_2$ (**V**). При щел. гидролизе **IIа** в присутствии **I** образуется **IV** и из него $S(CH_2CH_2COOH)_2$. При действии конц. H_2SO_4 при 0° на **II** получаются $RNHCSSCH_2CH_2CONH_2$ (**VI**), превращенные нагреванием с разб. H_2SO_4 в $RNHCSSCH_2CH_2COOH$ (**VII**). При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ на $C_2H_5NHCSSCH_2CH_2COOC_2H_5$ (**VIII**) вместо ожидаемого моногидразида образуются $(SCH_2CH_2CONHNH_2)_2$ (т. пл. 128°, получен также из **V**) и $C_2H_5NHCSNHNH_2$. Приведены т. пл. в °С полученных в-в: **IIа**, 54; **IIб**, 38; **IIв**, 91; **IIг**, 54; **VIа**, 157—158; **VIв**., 118; **VIг**, 139; **VIIа**, 94; **VIIб**, 85; **VIIв**, 94; **VIII**, 43. Я. К.

61454. Исследование в области алкансульфокислот. XIV. Синтез и свойства ацетил- и бензоиламидов 2-метилпропан- и 2-метилбутансульфокислот. Косцова А. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1343—1345

Описан синтез ацетил-и бензоиламидов 2-метилпропансульфокислоты (**I** — к-та) и 2-метилбутансульфокислоты (**II** — к-та). Полученные амиды — к-ты с pH 3,3—3,9; при взаимодействии с Na в эфире образуют Na-соли с выходом 70—80%. В р-р 5,5 *г* 2-метилпропансульфохлорида в 35 *мл* абс. эфира при охлаждении до —5—7° пропускают сухой NH_3 до прекращения выделения осадка NH_4Cl. Перегонкой р-ра выделяют 3,25 *г* 2-метилпропансульфамида (**III**) в виде некристаллизующегося масла. Аналогично получен 2-метилбутансульфамид (**IV**). При нагревании 3,25 *г* **III** и 2,4 *мл* CH_3COCl получен ацетиламид **I**, выход 41%, т. пл. 67—68° (из CCl_4), pH 3,2. Из 3,3 *г* **IV** и 3,1 *мл* CH_3COCl получен ацетиламид **II**, выход 32,6%, т. пл. 55—57°, pH 3,7. Нагревают 1,8 *г* **III** и 1,5 *мл* C_6H_5COCl (135—150°, 2 часа), массу обрабатывают разб. NaOH, фильтруют и нейтрализуют разб. H_2SO_4, выпадает бензоиламид **I**, выход 75,8%, т. пл. 74—76° (из сп. и воды), pH 3,32. Аналогично из 2,4 *г* **IV** и 2,7 *мл* C_6H_5COCl получен бензоиламид **II**, выход 78,6%, т. пл. 71—72°, pH 3,0. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 61509. В. В.

61455. Производные триметилуксусной кислоты, содержащие серу. II. Сульфометилендиметилуксусная кислота. Грин, Хейгмейер (Sulfur-containing pivalic acid derivatives. II. Sulfopivalic acid. Greene Joseph, Jr, Hagemeyer Hugh J., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6065—6066 (англ.)

Описан синтез $HOOCC(CH_3)_2CH_2SSCH_2C(CH_3)_2COOH$ (**I**), $HSO_3CH_2C(CH_3)_2COOH$ (**II**) и ряда производных этих к-т. К 184 *г* $NaSH \cdot 2H_2O$ в 1040 *мл* воды прибавляют 181 *г* $BrCH_2C(CH_3)_2COOH$ (**III**) и кипятят 1 час (р-цию и дальнейшую обработку проводят в атмосфере N_2), охлаждают, обрабатывают 100 *г* конц. H_2SO_4, быстро извлекают эфиром, вытяжку перегоняют, выделяют $HSCH_2C(CH_3)_2COOH$, выход 53%, т. кип. 101—102°/1 *мм*. К 430 *г* $NaSH \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* воды прибавляют 360 *г* **III**, затем 1 *л* воды, смесь кипятят 1 час, после чего окисляют в приборе для аутоокисления (24 часа, 35 ± 2°, скорость тока воздуха 1 *л/мин*). Смесь обрабатывают 200 *г* конц. H_2SO_4, твердый продукт растворяют в спирте и водой осаждают **I**, выход 80,5%, т. пл. 153—154°. 25 *г* **I** прибавляют к р-ру 95 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) в 105 *мл* воды, окисляют ~12 час. при 35—40°, затем нагревают до 100°, осаждается $HOOCC(CH_3)_2SOSOCH_2C(CH_3)_2COOH$, выход 20%, т. пл. 179—180° (из воды). 50 *г* **I** кипятят 3 часа со 150 *г* $SOCl_2$, перегонкой выделяют $[ClOCC(CH_3)_2CH_2S-]_2$ (**IV**), выход 62%, т. кип. 186—187°/7 *мм*. Из **IV** и спирта синтезируют $[C_2H_5OOCC(CH_3)_2CH_2S-]_2$, выход 91%, т. кип. 178—179°/4 *мм*. Получены $[H_2NOCC(CH_3)_2$-$CH_2S-]_2$, выход 82%, т. пл. 164—165° и $[4\text{-}CH_3C_6H_4$-$HNOCC(CH_3)_2CH_2S-]_2$, выход 76%, т. пл. 136—137°.

100 г I прибавляют к 450 г HNO_3 (d 1,42) в 200 г воды при 60—70°, нагревают 30 мин. при 100°, затем выпаривают при 100° 16 час., пропуская воздух, затем в вакууме до т-ры смеси 60°/160 мм. Остаток сушат, сначала над H_2SO_4, затем над P_2O_5 при 1 мм, выход моногидрата II 67% (неочищ.), т. пл. 107—108° (из C_6H_5Cl + + лигр.). 10 г моногидрата II обезвоживают 4 часа при 118°/1 мм над P_2O_5, остаток растворяют в C_6H_6 и осаждают лигроином II, выход 82,5%, т. пл. 161—162° (запаянный капилляр). 86 г моногидрата II и 100 г $SOCl_2$ кипятят 8 час., остаток после отгонки $SOCl_2$ растворяют в 50 мл C_6H_6 и выливают в 400 мл лигроина, выход $SO_2CH_2C(CH_3)_2—CO$ (V) 85%, т. пл. 62—64° (переосаждение лигр. из бзл.). Обработка $(CH_3)_3CCOOH$ по Карашу (Kharasch M. S., Chao P. H., Brown H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2393) SO_2Cl_2 дает V с выходом 19,7%. К 150 мл 28%-ного NH_4OH прибавляют 10 г V при 5° и выпаривают досуха, выход $NH_4SO_3CH_2C(CH_3)_2CONH_2$ 82%, т. пл. 187—188°. К 20 г n-толуидина в 50 мл C_6H_6 прибавляют 10 г V в 30 мл C_6H_6, осаждается n-$CH_3C_6H_4H_3NSO_3CH_2C$-(CH_3) $CONHC_6H_4CH_3$-n, выход 76%, т. пл. 180—182°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 28944. Е. К.

61456. Строение кислоты Фейста. Борем, Госс, Минков (The structure of Feist's acid. Boreham G. R., Goss F. R., Minkoff G. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1354—1355 (англ.)

На основании изучения ИК-спектра к-ты Фейста (I) (см. Feist, Ber., 1893, 26, 750) из трех возможных структур I авторы считают наиболее вероятной структуру $CH_3C = C(COOH)CHCOOH$. В. А.

61457. Окисление воздухом 2-фенилциклопентанона. Мислов, Лазарус (On the air oxidation of 2-phenylcyclopentanone. Mislow Kurt, Lazarus Allan K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6383—6384 (англ.)

Изучением УФ-спектров 2-фенилциклопентанона (I) после хранения в течение месяца в атмосфере N_2 и на воздухе показано, что в первом случае I остается неизменным, во втором случае I окисляется в γ-бензоилмасляную к-ту (II). После хранения на воздухе в течение 11, 21 и 33 дней содержание II в I составляет 4,8; 7,4 и 39% соответственно. Достоверным критерием степени чистоты I является его УФ-спектр, поскольку присутствие в I значительного кол-ва II не вызывает заметного понижения т-ры плавления I. Л. П.

61458. Синтез орто-, мета- и пара-метилциклогексилиденацетальдегидов. Чако, Ийер (Synthesis of ortho-, meta-, and para-methyl cyclohexylidene acetaldehydes. Chaco M. C., Iyer B. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 9, 155—156 (англ.)

Циклогексилиденацетальдегид (I) и аналогично 2-(II), 3-(III) и 4-(IV)-метилциклогексилиденацетальдегиды синтезированы по схеме (C_6H_{10}< означает циклогексилиденовый остаток): 1-ацетиленилциклогексанол $C_6H_{10} = O + C_2H_2 \rightarrow C_6H_{10}(OH)(C \equiv CH)$($+H_2$ над Pd / $CaCO_3$)$\rightarrow C_6H_{10}(OH)(CH = CH_2)$ (+ PBr) $\rightarrow C_6H_{10} = CHCH_2Br$ (+ пиридин) $\rightarrow (C_6H_{10} = CHCH_2NC_5H_5)Br$ (+ n-$(CH_3)_2$-NC_6H_5NO) $\rightarrow C_6H_{10} = CHCH = N(O)C_6H_4N(CH_3)_2 \rightarrow$ I. Выходы I — IV из соответствующих замещ. пиридинийбромидов 45—50%. Перечисляются т. кип., $n^{25}D$, т. пл. семикарбазона и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона: I, 88°/11,5 мм; II, 78—80°/3 мм, 1,4985, 204°, т. пл. 167—169°; III, 71—72°/3,5 мм, 1,4990, 192—193°, 158—159°; IV, 64°/1 мм, 1,4985, 198—200°, 177—178°. Для I — IV приведены $\lambda_{макс}$ и ε в УФ-области. А. Х.

61459. Производные малеинового ангидрида. Карьер (Derivaten van maleinezuur —anhydride. Carrière C.), Chem. en pharmac. techn., 1956, **11**, № 12, 179—182 (голл.)

Краткий обзор путей использования малеинового ангидрида для получения производных тетрагидрофталевой, гексагидрофталевой и 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидроцисфталевой к-т. Библ. 19 назв. В. А.

61460. О 2-фенилтропоне и 3-фенилтрополоне. II. Нодзоэ, Ито, Сонобэ (On 2-phenyltropone and 3-phenyltropolone. II. Nozoe Tetsuo, Itô Shô, Sonobe Kôzô), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci., Repts. Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 2, 141—156 (англ.)

Описаны синтез 2-фенилтропона (I), исходя из циклогептанона (II), превращение I в 3-фенилтрополон (III) и некоторые р-ции III. 1-фенилциклогептанол, образующийся фенилированием II C_6H_5MgBr, дегидратирован в 1-фенилциклогептен-1 (IV), превращенный р-цией с изо-$C_5H_{11}NO_2$ и HCl в нитрозохлорид (V), из которого нагреванием с пиридином получен оксим (VI) 2-фенилциклогептен-2-она-1 (VII). VII может быть получен гидролизом VI или р-цией IV с SeO_2 в спирте; строение VII подтверждено УФ-спектром и превращением при каталитич. гидрировании в 2-фенилциклогептанон-1 (VIII). Бромированием VII в CH_3COOH получены 4-бром-2-фенилтропон (IX) и 7-бром-3-фенилтрополон (X). УФ-спектр IX сходен с УФ-спектром I. IX не реагирует с ацетатами Na, Ag и Hg, быстро осмоляется в присутствии спирт. щелочей, восстанавливается в присутствии Pd/C в I, с 1 молем Br_2 в CH_3COOH дает дибромпроизводное неустановленного строения, т. пл. 112—113° (из сп.), а с NH_2OH или $N_2H_4H_2O$ образует 7-амино-4-бром-2-фенилтропон (XI), полученный также бромированием 7-амино-2-фенилтропона (XII). При дальнейшем бромировании XI образуется 7-амино-4,6-дибром-2-фенилтропон (XIII), синтезированный также бромированием XII 2 молями Br_2. Положение атомов Br в молекуле XIII определяется тем, что XIII не образует бензоильного производного, так же как и замещ. 2-аминотропоны, имеющие Br при $C_{(3)}$. После 12-часового кипячения XIII со спирт. KOH получено в-во неустановленного строения, т. пл. 145—145,5° (из CH_3OH), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 257 (lg ε 4,36), 335 (3,76) и 396 mμ (4,01). Хлорированием XII получено дихлорпроизводное, которому по аналогии с XIII приписано строение 7-амино-4,6-дихлор-2-фенилтропона (XIV). При кипячении XI со спирт. р-ром KOH синтезирован 5-бром-3-фенил-трополон (XV), полученный также р-цией Зандмейера из описанного ранее 5-амино-3-фенилтрополона (XVI); метиловый эфир XV (XVII) с жидким NH_3 превращается в XI, чем подтверждается положение OCH_3-группы в XVII; при нагревании XVII с CH_3ONa в результате перегруппировки трополонового цикла образуется 5-бромдифенилкарбоновая-2 к-та (XVIII). Бромированием XV Br_2 получен 5,7-дибром-3-фенилтрополон (XIX), образующийся также при бромировании III, чем подтверждается положение атомов Br в XIX. При метилировании XIX CH_2N_2 образуются изомерные 4,6-дибром-7-метокси-2-фенилтропон (XX) и 5,7-дибром-2-метокси-3-фенилтропон (XXI); строение XX (и, следовательно, XXI) устанавливается образованием XIII при р-ции XX с жидким NH_3. Хлорированием XV получен 5-бром-7-хлор-3-фенилтрополон (XXII). Строение X подтверждено УФ-спектром, восстановлением в присутствии Pd/C в III и бромированием в XIX. Каталитич. гидрированием XV получен III. Действием $K_2S_2O_8$ на K-соль III синтезирован 5-окси-3-фенилтрополон (XXIII); нагреванием III с избытком $C_6H_5NHSO_3H$ получено сульфопроизводное (XXIV) неустановленного строения. I не реагирует с H_2O_2 и надбензойной к-той, но окисляется $KMnO_4$ в в-во, дающее характерное окрашивание с $FeCl_3$. К охлажд. эфирному р-ру C_6H_5MgB

(из 14,7 *г* Mg и 100 *г* C_6H_5Br) добавляют смесь 72 *г* **II** и 150 *мл* эфира, кипятят 30 мин., разлагают 10%-ной H_2SO_4, от эфирного слоя отгоняют р-ритель, остаток нагревают 7 час. при 170—180° с 60 *г* $KHSO_4$, растворяют в воде и извлекают бензолом **IV**, выход 46 *г*, т. кип. 112—113°/6 *мм*, n_D^{11} 1,5643, d_4^{11} 0,9915. К смеси 3 *г* **IV**, 6 *мм* CH_3COOH и 3,6 *мл изо*-$C_5H_{11}NO_2$ приливают по каплям при —10° смесь 2,1 *мл* конц. HCl и 3 *мм* CH_3-COOH и отделяют **V**, выход 2,6 *г*, т. пл. 119° (разл.). Смесь 5 *г* **V**, 5 *мл* пиридина и 50 *мл* сухого ацетона кипятят до растворения **V**, отгоняют в вакууме большую часть р-рителей, к остатку добавляют 50 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 100 *мл* воды и извлекают эфиром **VI**, выход 1,1 *г*, т. пл. 125,5—126° (из водн. сп.). Сернокислый р-р, полученный из 2,6 *г* **V** (см. выше), перегоняют с паром и получают **VII**, выход 0,5 *г*, т. кип. 143—144°/4 *мм*, n_D^{11} 1,5720, d_4^{11} 1,0722, семикарбазон, т. пл. 176—177°. Смесь 10 *г* **VI** в 10%-ной H_2SO_4 перегоняют с паром, к дистиллату добавляют Na_2SO_4 и извлекают эфиром **VII**, выход 4 *г*. К р-ру 6,7 *г* SeO_2 в 70 *мл* спирта добавляют 9,9 *г* **IV**, смесь кипятят 40 час., отделяют Se, отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме и получают **VII**, выход 3,4 *г*. 1 *г* **VII** в 20 *мл* CH_3OH гидрируют над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C и получают **VIII**, выход 1 *г*, семикарбазон, т. пл. 153—154°. К охлаждаемой смеси 3,4 *г* **VII** и 6 *мл* CH_3COOH приливают по каплям р-р 5,8 *г* Br_2 в 2 *мл* CH_3COOH, размешивают 30 мин., нагревают 6 час. при 100°, оставляют на 16 час. и отделяют **IX**, выход 2 *г*, т. пл. 90—91° (из водн. сп.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—188° (из сп.); от фильтрата отгоняют в вакууме CH_3COOH, остаток извлекают сначала C_6H_6, затем р-ром Na_2CO_3; содовый р-р подкисляют, извлекают C_6H_6, экстракт перегоняют в вакууме (т-ра >120°) и получают **X**, выход 0,4 *г*, т. пл. 124—125°, Cu-соль, т. пл. 240°. 0,5 *г* **IX** в этилацетате восстанавливают в присутствии 0,25 *г* CH_3COONa и 0,05 *г* Pd/C и получают **I**, выход 0,25 *г*, т. пл. 84—86° (из сп.). Смесь 0,9 *г* **IX**, 0,9 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 4,5 *мл* пиридина и 4,5 *мл* спирта кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель и получают **XI**, выход 0,46 *г*, т. пл. 210—211° (разл., из сп.); бензоильное производное, т. пл. 199,5—200° (из сп.); при применении вместо пиридина жидкого NH_3 или р-ра NH_3 в CH_3OH р-цию проводят при 20°. Смесь 0,5 *г* **IX**, 0,3 *мл* 80%-ного $N_2H_4H_2O$ и 2 *мл* спирта кипятят 1 час. и получают **XI**, выход 0,42 *г*. К р-ру 0,8 *г* **XII** в 180 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,35 *г* CH_3COONa, приливают по каплям при охлаждении 0,64 *г* Br_2 в 2 *мл* $CHCl_3$, размешивают 30 мин. и отделяют **XI** выход 0,79 *г*. К суспензии 0,2 *г* **XI** и 0,05 *г* CH_3COONa в 10 *мл* CH_3COOH постепенно приливают при 0° 0,12 *г* Br_2 в 1 *мл* CH_3COOH, размешивают 30 мин. и получают **XIII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 138° (из сп.); или к смеси 0,2 *г* **XII** и 0,07 *г* CH_3COONa в 10 *мл* CH_3COOH приливают при 0° 0,3 *г* Br_2 в 1,5 *мл* CH_3COOH, размешивают 20 мин., выливают в воду и получают **XIII**, выход 0,28 *г*. К смеси 0,2 *г* **XII**, 0,07 *г* CH_3COONa и 10 *мл* CH_3COOH приливают при 0° р-р 0,15 *г* Cl_2 в 3 *мл* CH_3COOH, размешивают 30 мин., отгоняют CH_3COOH в вакууме и получают **XIV**, выход 0,17 *г*, т. пл. 132° (из CH_3OH). Смесь 0,12 *г* **XI**, 0,4 *мл* 2 н. р-ра NaOH 1,2 *мл* спирта, кипятят 8 час., отгоняют спирт в вакууме, остаток подкисляют и получают **XV**, выход 0,09 *г*, т. пл. 136—137° (из CH_3OH). 0,1 *г* **XV** в 10 *мл* CH_3OH восстанавливают в присутствии 0,06 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ над 0,02 *г* 5%-ного Pd/C, отгоняют р-ритель в вакууме и из остатка извлекают бензолом **III**, выход 0,05 *г*, т. пл. 155—116° (из сп.); аналогично из 0,07 *г* **X** (0,05 *г* CH_3COONa, 0,01 *г* 5%-ного Pd/C, 5 *мл* CH_3OH) получают **III**, выход 0,03 *г*. К р-ру 0,3 *г* **XV** в 3 *мл* эфира и 1 *мл* CH_3OH приливают эфирный р-р CH_2N_2, оставляют на 16 час., отгоняют р-ритель в вакууме и получают **XVII**, выход 0,18 *г*. т. пл. 145—146° (из петр. эф.). К р-ру 0,1 *г* **XVII** в 2 *мл* CH_3OH приливают р-р CH_3ONa (из 0,08 *г* Na и 8 *мл* CH_3OH), кипятят 40 час., отгоняют CH_3OH в вакууме, приливают воду, нагревают 1 час. при 100°, подкисляют H_2SO_4, извлекают бензолом и получают **XVIII**, выход 0,04 *г*, т. пл. 172° (из водн. CH_3OH). Смесь 0,05 *г* **XVII** и 1 *мл* жидкого NH_3 оставляют на 72 часа при 20°, отгоняют NH_3 и получают **XI**, выход 0,03 *г*. К р-ру 0,05 *г* **XV** в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH постепенно приливают при 0° р-р 0,04 *г* Br_2 в 0,5 *мл* CH_3COOH, размешивают 30 мин., выливают в воду, осадок возгоняют при 110°/3 *мм* (т-ра бани) и получают **XIX**, выход 0,04 *г*, т. пл. 128—129°; аналогично получают **XIX** из 0,05 *г* **III** в 2,5 *мл* $CHCl_3$ и р-ра 0,06 *г* Br_2 в $CHCl_3$; или из 0,03 *г* **X** в 25 *мл* $CHCl_3$ и 0,04 *г* Br_2 в 0,5 *мл* $CHCl_3$. Из 0,3 *г* **XIX** в смеси 5 *мл* эфира и 1 *мл* CH_3OH и эфирного р-ра CH_2N_2 получают **XX**, выход 0,15 *г*, т. пл. 122—122,5°; маточный р-р упаривают и получают **XXI**, выход 0,1 *г*, т. пл. 114—115° (из бзл.-циклогексан). Смесь 0,04 *г* **XX** и 1 *мл* жидкого NH_3 оставляют на 48 час. при 20° и получют **XIII**, выход 0,02 *г*. Из 0,2 *г* **XV** в 2 *мл* CH_3COOH и р-ра 0,07 *г* Cl_2 в 1 *мл* CH_3COOH получают (см. выше, возгонка при 110°/2 *мм*) **XXII**, выход 0,15 *г*, т. пл. 125—125,5° (из сп.). К р-ру 0,11 *г* **XVI** в 0,5 *мл* HBr (к-ты) приливают при 0° р-р 0,05 *г* $NaNO_2$ в 0,3 *мл* воды, разлагают избыток HNO_2 мочевиной, приливают р-р Cu_2Br_2 (из 0,16 *г* $CuSO_4 \cdot H_2O$, 0,1 *г* NaBr, 0,05 *г* Na_2SO_3 в 0,25 *г* HBr), нагревают 30 мин. при 70°, охлаждают, подкисляют до pH 4,5, пропускают через р-р H_2S, извлекают бензолом, возгоняют в вакууме и получают **XV**, выход 0,02 *г*.

К смеси 0,4 *г* **III**, 6 *мл* 10%-ного р-ра KOH и 1,5 *мл* пиридина добавляют при 15° 0,6 *г* $Na_2S_2O_8$ (насыщ. р-р), оставляют на 16 час., подкисляют до pH 5, извлекают бензолом, водн. слой подкисляют до pH 2, нагревают 30 мин., доводят до pH 5 и извлекают этилацетатом; отгоняют р-рители; остаток возгоняют при т-ре бани 150°/4 *мм* и получают **XXIII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 197° (разл.; из сп.), к 0,2 *г* **XVI** в 6 *мл* конц. H_2SO_4 постепенно приливают при —10° р-р 0,1 *г* $NaNO_2$ в 0,5 *мл* воды; спустя 1 час смесь нагревают до прекращения выделения N_2, выливают на лед, доводят до pH 5, извлекают этилацетатом, возгоняют в вакууме и получают **XV**, выход 0,08 *г*. Смесь 1 *г* **III** и 1 *г* сульфаминовой к-ты нагревают 5 час. при 160—175°, приливают 1 *мл* воды, извлекают бензолом **III**, оставляют водн. р-р при 20° и получают **XXIV**, выход 0,4 *г*, т. пл. 247° (разл.; из воды); анилиновая соль, т. пл. 210—210,5° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров **I, III, IV, VII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XVIII**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 22384. Д. В.

61461. Димеры циклооктатетраена. Джонс (Dimers of cyclooctatetraene. Jones W. O.), Chemistry and Industry, 1955, № 1, 16 (англ.)

Получены два димера циклооктатетраена нагреванием мономера (100°, 48 час., в токе N_2). В качестве основного продукта р-ции выделено трициклич. соединение (**I**) с т. пл. 52—53°. **I** не содержит циклобутеновой системы, максимум поглощения 2178 и 2620 А (ε = 17100 и 3350). При каталитич. гидрировании **I** поглощает 6 молей водорода и образует насыщ. углеводород $C_{16}H_{28}$ с т. пл. 117—118°. Предложенное ранее строение для димера с т. пл. 53° в действительности принадлежит другому димеру (**II**) с т. пл. 76—77°, кол-во которого составляет ~20% от общего кол-ва продуктов р-ции. Максимум поглощения 2110, 2310 и 2780 А (ε = 8000, 4400 и 2200). **II** поглощает 4 моля водорода при каталитич.



гидрировании с образованием жидкого углеводорода, т. кип. 97°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5335. **I** и **II** образуются также при 20° (12%, 5 лет). Димеры дают продукты присоединения с малеиновым ангидридом, бензохиноном и $AgNO_3$. Р. С.

61462. Реакция типа Дильса — Альдера между циклопентадиеном и нитроолефинами. Третичные нитроаддукты. **Ноленд, Бамбери** (The Diels Alder reaction of cyclopentadiene with nitroölefins. Tertiary nitro adducts. Noland Wayland E., Bambury Ronald E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6386—6387 (англ.)

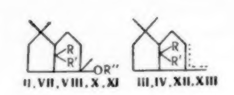
Конденсацией циклопентадиена (**I**) с 2-нитропропеном (**II**) и 2-нитробутеном-2 (**III**) получены соответственно 5-нитро-5-метилбицикло- [2,2,1]-гептен-2 (**IV**) и 5-нитро-5,6-диметилбицикло- [2,2,1]-гептен-2 (**V**). Смесь 1,33 моля **I**, 65 *мл* лед. CH_3COOH, 1,04 моля **II** и 0,1 *г* гидрохинона нагревают до 30°, охлаждают сухим льдом, после окончания сильно экзотермич. р-ции нагревают 3 часа (80—85°), выход **IV** 27%, т. кип. 105—110°/18 *мм*, т. пл. 104°. Нагревают (5 час.) 1,03 моля **I** и 0,323 моля **III**, выход **V** 41%, т. кип. 65°/2 *мм*, т. пл. 84,5—86,5°. Л. П.

61463. Реакции элиминирования *цис*-β-декалола (т. пл. 105°С). **Абдул-Хамид** (Elimination reactions of *cis*-β-decalol (m. p. 105°C). Abdul Hameed), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 4, 172 (англ.)

Показано, что р-ция элиминирования *цис*-β-декалола (**I**), по-видимому вследствие пространственных затруднений, идет в направлении, отличном от предсказанного ранее (см. Ingold и др., J. Chem. Soc., 1948, 2093). **I** получен гидрированием β-нафтола в р-ре лед. CH_3COOH (100°, 200 *ат*) над Pt (из PtO_2) с последующим удалением CH_3COOH и перегонкой с паром, т. пл. 105° (из водн. сп.). Тозилат **I** кипятили (10 час.) с 12%-ным р-ром C_5H_5ONa в C_2H_5OH. Полученную смесь окталинов, т. кип. 58—70°, окисляли $KMnO_4$. Методом противоточного распределения с применением бензина (неподвижная фаза) и водн. спирта из продуктов окисления выделен 1,2-ди-карбоксиметил-циклогексан и очень небольшое кол-во в-ва, по-видимому, β-(2-карбоксициклогексил)-пропионовой к-ты. В. А.

61464. Запах и строение. XIII. Синтез 1,1,5-триметил-9-метиленбицикло- [3,3,1]-нонанола-5. **Штолль, Вильхальм, Бюхи** (Odeur et constitution. XIII. Synthèse du triméthyl-1,1,5-méthylène-9-bicyclo-[3,3,1]-nonanol-5. Stoll M., Willhalm B., Büchi G.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1573—1587 (франц.; рез. англ.)

Дигидро-α-ионон (**I**) при действии р-ра HCl (или BF_3) в различных спиртах превращается в соответствующие эфиры 1,1,5-триметил-9-метилен-бицикло-[3,3,1]-нонанола-5(**II**-нонанол). При проведении р-ции в присутствии $(C_2H_5)(CH_3)CHOH$ образуется **II** и небольшое кол-во углеводородов (**III** и **IV**) в смеси с углеводородом $C_{13}H_{22}$ (**V**), неустановленного строения, содержащим на одну двойную связь меньше по сравнению с **III** и **IV**. **III** и **IV** получаются также дегидратацией **II**. Запах **II** и его эфиров амбра-древесный с камфорным оттенком, последний приписывают трудно отделимой примеси — ангидриду 3-окси-тетрагидроионона (**VI**). Показано, что **VI** может образоваться из **I**. Предложен механизм р-ций образования **II** и **VI** из **I**. Действие на **I** (23 часа, +5° — +8°) р-ра HCl в C_6H_6 + лед. CH_3COOH с последующим кипячением продукта р-ции с р-ром CH_3COOH в абс. спирте и удалением из полученной смеси карбонильных соединений при помощи реактива Жирара приводит к смеси **III** и **IV**, содержащей небольшое кол-во **VI**. При озонолизе **II** получают альдегид (**VII**) и лишь небольшое кол-во CH_2O. При действии эфирата BF_3 на этиловый эфир **II** (**VIII**) и на **VII** происходит элиминирование C_2H_5O-группы с



II $RR' = >CH_2$; $R'' = H$; **III** и **IV** $RR' = >CH_2$; **VII** $R = H$, $R' = CHO$, $R'' = C_2H_5$; **VIII** $RR' = >CH_2$; $R'' = C_2H_5$; **X** $R = H$, $R' = COOH$, $R'' = C_2H_5$; **XI** $RR' = -OCH_2$; $R'' = C_2H_5$; **XII** $RR' = -OCH_2$; **XIII** $R = H$, $R' = CHO$

образованием двойной связи. 120 *г* **I** обрабатывают (24 часа, 0°) р-ром 145 *г* HCl в 2 *л* спирта (вместо HCl можно применить BF_3), после хроматографирования на Al_2O_3 в петр. эфире получают **VIII**, т. кип. 113,5—114°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4845, d_4^{21} 0,9309, обладает хорошим запахом без оттенка камфоры. Из последних фракций при хроматографировании **VIII** выделяют 0,7 *г* смеси **III** + **IV**, т. кип. 91—92°/10—9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4987, d_4^{21} 0,9078, с сильным запахом камфоры. Гидрирование **VIII** на PtO_2 в р-ре CH_3COOH приводит к дигидро-**VIII** (**IX**), т. кип. 123—123,5°/10 *мм*, $n^{22}D$ 1,4800, $d_4^{21,5}$ 0,9346. Из продуктов озонолиза **VIII** (4 часа, 0°, выдержка 48 час., —30°) реактивом Жирара выделяют **VII**; семикарбазон, т. пл. 203—205° (из хлф.-CH_3OH). Из кислых продуктов озонолиза обработкой *n*-$C_6H_5C_6H_4COCH_2Br$, хроматографированием на Al_2O_3 и вымыванием петр. эфиром выделяют *n*-фенилфенациловый эфир к-ты (**X**), т. пл. 109—109,5° (из сп.). Окисление **VIII** перфталевой к-той в эфире (23 дня, 18°) приводит к эпоксиду **VIII** (**XI**), выход 1,6 *г*, т. кип. 133—136°/8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4864, $d_4^{20,5}$ 1,006. **XI** обрабатывают эфиратом BF_3 в абс. эфире, получают смесь эпоксида (**XII**) и альдегида (**XIII**); семикарбазон, т. пл. 196—197° (из CH_3OH). Аналогично из **VIII** и **IX** получают соответственно смесь **III** + **IV** и 9,10-дигидро-**III** (или **IV**), но эти соединения не были в достаточной мере очищены от исходных в-в. Обработкой **I** р-ром HCl в различных спиртах получают соответствующие эфиры **II**; перечисляются спирт, концентрация HCl к-ты в %, время р-ции в час., т-ра в °С, выход эфира в %, выход **III** + **IV** в %: CH_3OH, 18, 2, 4—6, 80, 10; $CH_3(CH_2)_2OH$, 24,5, 14, —3, 40, 20; $(CH_3)_2CHOH$, 23,8, 38,5, —3,45, 25; $CH_3(CH_2)_3OH$, 29,5, 14,4, —3, 15, 45; $(CH_3)_2CHCH_2OH$, 22,5, 39,4, —3, 30, 45. Обработкой 80 *г* **I** р-ром 200 *г* HCl (вместо HCl можно применить BF_3 или H_2SO_4) в 800 *г* $(C_2H_5)(CH_3)CHOH$, (—13°, выдержка 10 дней) получают смесь изомерных, **II**, выход 26%, из которой на холоду выделяется форма **II** С, т. пл. 70,5—71° (**IIa**) (очистка сублимацией в вакууме, аллофанат **IIa**, т. пл. 189—190° (из бзл.). Дигидро-**IIa** (**XIV**) (гидрирование на PtO_2 в CH_3COOH), т. кип 114°/9 *мм*, $n^{19,3}D$ 1,5022, d_4^{18} 0,9725. Жидкая часть **II** после превращения в борнокислый эфир с последующим гидролизом 10%-ным KOH в CH_3OH дает форму **II** с т. кип. 112—114°/10 *мм* (**IIб**), $n^{20}D$ 1,5002, d_4^{20} 0,9698, имеет камфорно-землянистый запах; аллофанат, т. пл. 178—179°. Гидрированием **IIб** (аналогично **IIa**) получен дигидро-**IIб** (**XV**). Из головных фракций при получении **II** хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием петр. эфиром получают смесь углеводородов, т. кип. 87,5—88°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4929, d_4^{20} 0,9003, содержащую по данным элементарного анализа и каталитич. гидрирования 67% **III** + **IV** и 33% **V**. **IIa** нагревают с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина, пиролизом продукта (230—300°) получают смесь **III** + **IV**, очищ. хроматографированием на Al_2O_3, т. кип. 83°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4991, d_4^{20} 9065. Этерификацию **IIa** не удается осу-

ществить спиртовым HCl. В смеси продуктов, полученных действием BF_3 на **I** в C_6H_6 при 3°, помимо **III**+**IV** идентифицирован **VI** (смесь изомеров) в виде семикарбазона 3-окси-тетрагидрононона, т. пл. 145—150° (из сп.). Приведены ИК-спектры **IIа**, **IIб**, смеси **III**+**IV**, **VIII**, **IX**, **XI**, **XIV** и **XV**. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 47070. Е. С.

61465. Запах и строение. XIV. Новый метод получения дигидро-γ-ионона. Штолль (Odeur et constitution. XIV. Nouvelle méthode de préparation de la dihydro-γ-ionone. Stoll M.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1587—1592 (франц.; рез. англ.)

Дигидро-γ-ионон (I) синтезирован из дигидро-α-ионона (**II**) по схеме: **II** → дигидро-α-ионол (**III**) → → ацетат **III** (**IV**) (+ HCl) ацетат 3-хлор-тетрагидроионола (**V**) (— HCl) → ацетат дигидро-γ-ионола (**VI**, **VII**-ионол) → **VII** → **I**. 300 *г* **II** восстанавливают 19,6 *г* $LiAlH_4$ в 3 *л* абс. эфира, выход **III** 98,4%, т. кип. 130—132°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4828, d_4^{20} 0,9184. Из **III**(+($CH_3CO)_2O$, CH_3COOK) получают **IV**, выход 99%, $n^{21,5}D$ 1,4650, d_4^{21} 0,9358. Р-р **VI** в лед. CH_3COOH насыщают HCl (48 час., 12°), выход **V** 97%. Дегидрохлорирование **V** осуществляют кипячением (2 часа) 40 *г* **V** в 100 *мл* ксилола, с 80 *г* $CH_3(CH_2)_{10}COOK$, отгоняют 60 *мл* ксилола в течение 100 мин., выход смеси **IV**, **VI** и ацетата дигидро-β-ионола (**VIII**-ионол) 94%, т. кип. 92—95°/0,05 *мм*, $n^{19,8}D$ 1,4667, $d_4^{20,5}$ 0,9353. **VI** обрабатывают спирт. р-ром KOH (15 час., 20°), выход смеси **III**, **VII** и **VIII** 96%, т. кип. 83—86°/0,15 *мм*, $n^{26,9}D$ 1,4810, $d_4^{27,4}$ 0,9143. К 150 *г* этой смеси + 36 *г* $KHSO_4$ + 100 *мл* C_6H_6 + 1500 *г* CH_3COOH добавляют (80 мин., 6—7°, перемешивание) 135 *г* CrO_3 в 75 *мл* воды + 1500 *г* CH_3COOH, перемешивают 25 мин., выход смеси **I**, **II** и дигидро-β-ионона (**IX**) 84%, т. кип. 77—84°/0,12 *мм*, для удаления 17% некетонных примесей, содержащихся в этой смеси, ее обрабатывают этилборатом, содержание **I** в полученной смеси 55—65%. Метод определения содержания **I** как разность содержания кетонных соединений (определяемых оксимированием) до и после обработки смеси 20%-ным H_2SO_4 (48 час., перемешивание) основан на том, что **I**, в отличие от **II** и **IX**, неустойчив в присутствии к-т. Из смеси семикарбазонов (СК) **I**, **II** и **IX** дробной кристаллизацией из CH_3OH + + $CHCl_3$ (3 : 1) выделяют СК **I** (**X**), т. пл. 191—192° (из CH_3OH). 2 *г* **X** кипятят 2 часа с 3 *г* фталевого ангидрида, 50 *мл* $CHCl_3$ и 20 *мл* воды, выход **I** 1,4 *г*, т. кип. 112°/8 *мм*, $n^{21}D$ 1,4754, d_4^{21} 0,9166. Приведены ИК-спектры **I** и **X**. **I** обладает более нежным запахом, нежели **II**. Е. С.

61466. Запах и строение. XV. Циклизация дигидро-γ-ионона. Штолль, Хиндер (Odeur et constitution. XV. Cyclisation de la dihydro-γ-ionone. Stoll M., Hinder M.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1593—1597 (франц.; рез. англ.)

Дигидро-γ-ионон (**I**) под действием к-т (pH ⩽ 2,8— —3,0) изомеризуется в бициклич. третичный спирт (**II**), обладающий сильным характерным запахом. Предложен механизм р-ции. 1,45 *г* **I** перемешивают с 15 *мл* 20%-ной H_2SO_4 (24 часа, ~ 20°), выход **II** 93,5%, т. кип. 65—66°/0,1 *мм*, 74—75°/0,2 *мм*, 116—117°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980, $n^{22}D$ 1,4985, $d_4^{19,2}$ 0,9647, d_4^{22} 0,965. При действии на **I** 30%-ной H_3PO_4 (48 час.) и BF_3 в C_6H_6 (4—9,5°, несколько минут) выходы **II** составляют соответственно 76 и 86%. Изомеризацию **I** в **II** можно осуществить также при помощи водно-спирт. р-ров фталевой, салициловой, винной, лимонной и щавелевой к-т с меньшими выходами. При гидролизе семикарбазона **I** (ср. пред. реф.) кипячением с фталевым ангидридом и водой, после удаления **I** действием уксуснокислого семикарбазида с последующим хроматографированием остатка на Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6 выделяют **II**. Приводится ИК-спектр **II**. Е. С.

61467. Алкилирование хлорбензола изопропилхлоридом в присутствии комплекса $AlCl_2 \cdot HSO_4$. Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Андреев Л. Н., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 265—268

Постепенно добавляют к C_6H_5Cl (**I**) и $AlCl_2 \cdot HSO_4$ (**II**) $(CH_3)_2CHCl$ (**III**), оставляют при 30—35°, затем разлагают водой и фракционируют углеводородный слой. Выделяют две фракции исходных в-в и 3 фракции алкилата: 1) т. кип. 145—170°, 2) т. кип. 170—210°, изопропилхлорбензол, 3) т. кип. 210—240°, полиалкилированный **I**. Выход алкилата при соотношениях **I** : **III** от 1 : 1 до 4 : 1 в присутствии 10 *г* **II** на 1 моль **III** составляет ~71%, при этом кол-во фракции (2) в алкилате возрастает от 40 до 70%, а фракции (3) соответственно падает от 16 до 4%. При увеличении и уменьшении кол-ва **II** выход алкилата уменьшается. Окисляют фракцию с т. кип. 192—197° $KMnO_4$, получают *n*-ClC_6H_4COOH, следовательно, главным продуктом алкилирования является *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4Cl$. Н. Ш.

61468. Циклоалкилирование ароматических соединений. IX. Реакция 1-фенилциклогексанола с бензолом. Сидорова Н. Г., Фейерштейн Н. М., Кочеткова Э. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 191—197

При конденсации 1-фенилциклогексанола (**I**) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ главным образом идет восстановление **I** до фенилциклогексана (**II**). Продукты конденсации состоят из 1,3-(**III**) и 1,4-(**IV**)-дифенилциклогексанов (14—22%). Добавки к $AlCl_3$: вода, HCl, Cu_2Cl_2 и $SnCl_4$ не оказывают влияния на течение р-ции. С $FeCl_3$ получаются **II** и фенилциклогексен (**V**); с $AlBr_3$ выход **III** и **IV** 26—45%, а **II** — 30—37%. Восстановление **I** во **II** под влиянием $AlCl_3$ происходит также и в отсутствие C_6H_6 в изооктане (80°, 11 час.), выход 25%. Из 0,025 моля **I**, 0,037 моля $AlCl_3$ в 100 *мл* C_6H_6 при постепенном нагревании до 80° 3 часа получают **II**, выход 40% и смесь **III** и **IV** (22%). Дегидрирование **IV** с Se (340—380°, 2 часа) дает *n*-терфенил, а **III** — *м*-терфенил. 0,05 моля **I** и 0,05 моля $AlBr_3$ в 100 *мл* C_6H_6 оставляют на ~12 час., нагревают 7 час. с постепенным повышением т-ры до 80°, получают **II**, выход 17,5%, и смесь **III** и **IV**, выход 36,9%. При увеличении кол-ва $AlBr_3$ до 1,5 *экв*, выход **II** 30% и выход смеси **III** и **IV** 45%. Медленно прибавляют 0,05 моля **V** в 10 *мл* C_6H_6 к смеси 0,025 моля $AlCl_3$ в 10 *мл* C_6H_6, оставляют на 24 часа, нагревают 4 часа до 80°, получают выход смеси **III** и **IV** 13,6%. Сообщение VIII см. РЖХим, 1954, 34125. М. Ч.

61469. Димеризация 1,1-дифенилэтилена. Холмс, Терралл (The dimerization of 1 : 1—diphenylethylene. Holmes W. S., Tyrrall E.), Chemistry and Industry, 1955, № 24, 685—686 (англ.)

Установлено, что 1,1-дифенилэтилен (**I**) не изменяется под влиянием $SnCl_4$ в CCl_4 в отсутствие воды. При добавлении в качестве сокатализатора воды образуется 1,1,3,3-тетрафенилбутен-1 (**II**) (выход 30%, через 8 час.). Более эффективным сокатализатором является HCl (70%-ная конверсия через 1 час); $\Delta H = -6{,}02 \pm \pm 0{,}18$ *ккал/моль*. Конверсия **I** в **II** в среде CCl_4 в присутствии $SnCl_4$ и воды обратима, но равновесие при обычной т-ре достигается медленно. Константа равновесия (*K*) при 25 и 35° равна соответственно 37,63±2,18 и 17,14±0,51. По этим значениям *K* вычислено, что $\Delta H = -7{,}17$ *ккал/моль*. И. М.

61470. Направление и скорость бромирования толуола в присутствии различных катализаторов. Пер-

шина Л. А., Изв. Томск. политехн. ин-та, 1956, **83**, 134—137

См. РЖХим., 1956, 12813.

61471. Хлорметилирование стирола. Вихтерле, Черный (Die Chlormethylierung des Styrols. Wichterle O., Černy J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 6, 1288—1291 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 32424.

61472. Реакция *о*-дииодбензола с магнием, литием и *н*-бутиллитием. Хини, Манн, Миллар (The reaction of *o*-di-iodobenzene with magnesium, lithium, and *n*-butyl-lithium. Heaney Harry, Mann Frederick G., Millar Jan T.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 1—5 (англ.)

Изучены р-ции *о*-$J_2C_6H_4$ (I) с Mg, Li и *н*-C_4H_9Li (II) с последующим карбоксилированием продуктов р-ции. Главным продуктом р-ции I с Mg является дифенил (III), I с Li — три-*о*-фенилен (IV); I и II дают смесь 2,2′-ди-(*о*-карбоксифенил)-дифенила (V) и 2,2′-ди-(*о*-*н*-бутилфенил)-дифенила (VI). 9,9 *г* I в 50 *мл* эфира прибавляют к ~1 *экв* Mg в 10 *мл* эфира, через 2 часа карбоксилируют, получают 29% *о*-JC_6H_4COOH (т. пл. 160°, *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 110°), 25% I и следы C_6H_5COOH. При р-ции I с 2 *экв* Mg получено 17% III и 5,5%, C_6H_5COOH. Продукт р-ции 16,5 *г* I с 1,6 *экв* Mg в эфире + C_6H_6 обрабатывали 18,6 *г* иоддиметиларсина (VII), получили 16% VII и 6,5 *г* 2-дифенилилдиметиларсина, т. кип. 98—110°/0,3 *мм*, который после обработки CH_3J дал иодистый дифенилил-(2)-триметиларсоний, выход 58%, т. пл. 259—260°. При р-ции 6,6 *г* I с 0,6 *г* Li в эфире + C_6H_6 получили IV, выход 30%, т. пл. 191—192°. При аналогичной р-ции Li с $Br_2C_6H_4$ (VIII) образовалось в-во с т. пл. 280—285°. Взаимодействие 6,6 *г* I в C_6H_6 + петр. эфир и 26 *мл* 1,91 н. р-ра II в петр. эфире дало 17 % V, т. пл. 244—245° (возгонка, 200—220°/0,1 *мм*); диметиловый эфир, т. пл. 147—148° (из петр. эф.), и 5% VI, т. пл. 229—231° (возгонка). Аналогичная обработка VIII р-ром 2,4 моля II привела к небольшому кол-ву VI. Приведены УФ-спектры IV, VI и ИК-спектры V и VI. Д. К.

61473. Получение винилфенолов. Найтс, Купер (The preparation of vinyl phenols. Knights M., Cooper W.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1558 (англ.)

Подтверждается безуспешность попыток повторить ранее опубликованный синтез *о*-винилфенолов (см. РЖХим, 1956, 22390), а также безуспешность получения винилрезорцина по методу, описанному ранее (Flood, Nieulands, J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, 2572); в последнем случае, в полученном продукте р-ции (т. пл. >250°) не было обнаружено (ИК-спектр) наличие винильной группы. Неудачны и попытки получить *о*-винилфенолы перегонкой $C_6H_5OCH_2CH_2OH$ (I) с к-тами, а также восстановлением *о*-$CH_3COC_6H_4OH$ (полученного из $CH_3 — COOC_6H_5$ перегруппировкой Фриса) с последующей дегидратацией; в последнем случае происходит полимеризация. Пиролиз ацилированного I дал, в основном, C_6H_5OH, CH_3COOH и C_6H_5CHO. А. К.

61474. Новый метод синтеза сиреневого альдегида. Миллетти (Sopra una nuova sintesi dell'aldeide siringica. Milletti Mario), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1211—1216 (итал.)

Описан новый путь получения 3,5-диметокси-4-оксибензальдегида (сиреневого альдегида) (I) на основе галловой к-ты (II) через триметиловый эфир II (III), 3,4,5-триметоксибензиловый спирт (IV) и 3,4,5-триметоксибензальдегид (V). К р-ру 50 *г* II, 60 *г* NaOH в 500 *мл* воды за 35 мин. добавляют 100 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ при слабом нагревании (под конец ~80°), нагревают 3 часа, добавляя через интервалы 45 мин. (3 раза) р-р 40 *г* NaOH в 100 *мл* воды, подкисляют 20%-ной HCl до pH 5, получают 48 *г* III, т. пл. 171—173° (из воды). Сухой III в 800 *мл* безводн. эфира восстанавливают (кипячение 30 мин., ~20°, 2 часа, кипячение 30 мин.) 10 *г* $LiAlH_4$ в 800 *мл* эфира (смесь предварительно прокипячена 6 час.), на другой день разлагают 20%-ной H_2SO_4 при 3° и экстрагируют эфиром 12,5 *г* IV; *п*-нитробензоат IV (IV, *п*-$O_2NC_6H_4COCl$, нагревание 3 часа), т. пл. 141—143° (из сп.). 10 *г* IV окисляют 20 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 120 *мл* воды и 30 *мл* конц. H_2SO_4 в 100 *мл* воды (Heffter, Ber., 1905, 38, 3636), получают 1,9 *г* V, т. пл. 77—78° (из водн. CH_3OH; 1 : 1); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242—246° (разл.; из лед. CH_3COOH). 1 *г* V нагревают с 4 *мл* конц. H_2SO_4 8 час. при 40°, через 14 час. (~20°) выливают в 50 *мл* ледяной воды, извлекают эфиром 0,5 *г* I; 4-фенилсемикарбазон, т. пл. 212—213° (из сп.). Л. Я.

61475. Реакции ванилина и его производных. XXVI. Синтезы производных пропенилванилила. Перл (Reactions of vanillin and its derived compounds. XXVI. The synthesis of propenylvanillil derivatives. Pearl Irwin A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2826—2828 (англ.)

С целью изучения продуктов окисления лигносульфонатов в качестве модельных соединений синтезированы 5-аллил-(I), 5-пропенил-(II), 5,5′-диаллил-(III) и 5,5′-дипропенил-(IV)-ванилил. Действием 67 *г* $CH_2 = CHCH_2Br$ на 151 *г* I ванилила в спирт. KOH получают 77 *г* диаллилового эфира ванилила (V), т. пл. 158—159° (из сп.), и 60 *г* моноаллилового эфира ванилила (VI), т. пл. 119—120° (из эф.); ацетат, т. пл. 135—136° (из CH_3OH). Суспензию 39 *г* VI в 200 *мл* $(C_2H_5)_2NC_6H_5$ кипятят 8 час., выделяют 23 *г* I, т. пл. 178—179°; диацетат (ДА), т. пл. 134—135° (из сп.). Таким же образом осуществляют перегруппировку V в III; выход полугидрата 22 *г*, т. пл. 125—126° (разл.; из эф.); ДА, т. пл. 193—194°. Нагреванием 22 *г* I с KOH в CH_3OH получают II, выход полугидрата 16 *г*, т. пл. 169—170°; ДА, т. пл. 152—153°. Так же из 20 *г* III получают 14,5 *г* IV, т. пл. 176—177° (из разб. CH_3OH); ДА, т. пл. 219—220° (из CH_3COOH). Из маточного р-ра после кристаллизации IV выделяют стереоизомер IV; ДА, т. пл. 154—155° (из сп.). Бензилированием *цис*-или *транс*-II (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4263) получают O-бензил-5-пропенилванилин (VII), т. кип. 186°/ 1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5901. Нагревают VII с KCN в водно-спирт. р-ре 4 часа; образующийся неочищ. дибензиловый эфир 5,5′-дипропенилванилоина при окислении фелинговой жидкостью дает дибензиловый эфир 5,5′-дипропенилванилила (VIII), т. пл. 110—111° (из CH_3OH). При обработке $(CH_3CO)_2O$ и $HClO_4$ VIII превращается в изомерный ДА IV, т. пл. 179—180° (из сп.). Приведены УФ-спектры полученных в-в и R_f I—IV, VI. Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 46888. П. А.

61476. Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении по Меервейну — Понндорфу — Верлею. II. Восстановление α-бромкетонов при помощи смеси изопропилата алюминия и хлоризопропилата алюминия. Гал, Шимоньи, Токар (Aluminium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein — Ponndorf— Verley-redukcióнál. II. α-Brómketonok redukciója aluminium izopropilát és aluminiumklórizopropolát keverékével. Gál György, Simonyi István, Tokár Géza), Magyar. kém. folyóirat, 1955, **61**, № 11, 362—367 (венг.; рез. нем.); Acta chim. acad. sci. hung., 1955, **8**, № 1—3, 63—169 (англ.; рез. русс., нем.)

Восстановлением α-вторичных бромкетонов и α-бромизобутирофенона (I) по Меервейн — Понндорфу с применением смеси (*изо*-$C_3H_7O)_3$ Al(II) + (*изо*-$C_3H_7O)_2$-AlX (III X = Br, IV X = Cl) получают с хорошим выходом соответствующие бромгидрины. Получение $C_6H_5CHBrC(CH_3)=CH_2$ и $C_6H_5CH = C(CH_3)CH_2Br$ в ходе восстановления I при помощи II (Stevens P. G.

и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1424) объясняется промежуточным образованием $C_6H_5CHOHCBr(CH_3)_2$ (V). К α-бромпропиофенону (VI) (из пропиофенона и Br_2, по 0,3 моля, в 200 *мл* абс. C_6H_6) добавляют за 10—15 мин. 0,9 моля II в 400 *мл* абс. C_6H_6, оставляют при ~20°. II частично реагирует с находящимся в р-ре HBr и дает III; молярное соотношение II : III 0,66 : 0,24. Через сутки (степень превращения 92,5%) выливают на смесь 1 *кг* льда + 100 *мл* конц. H_2SO_4, выход C_6H_5-$CHOHCHBrC_2H_5$ (VII) 84,1%, т. кип. 102—104°/5 *мм*. При восстановлении (48 час.) α-бромпропиофенона (0,3 моля) смесью 0,3 моля II и 0,1 моля IV выход VII 81,7%. К р-ру 0,6 моля II и 0,2 моля IV в 600 *мл* абс. C_6H_6 добавляют при охлаждении в течение 15—20 мин. 0,5 моля 2-бромцикло-гексанона, оставляют на сутки, выход 2-бромциклогексанола 73%, т. кип. 85—87°/10 *мм*. Высокие выходы и отсутствие продуктов, не содержащих Br (ср. Stevens и др., там же), объясняется низкими т-рами р-ции (0—20°), возможными из-за ускоряющего действия III или IV. К р-ру 1 моля II и 0,4 моля IV в 1,2 *л* абс. C_6H_6 добавляют по каплям (30 мин., 0—3°) 1 моль I, оставляют сутки на холоду, выход V 98,5%, $n^{25}D$ 1,5497. При перегонке (5 *мм*) V теряет воду, превращаясь в C_6H_5CH-$C(CH_3)CH_2Br$. Ацетильное производное V (из 22,9 *г* V и 50 *мл* CH_3COCl, кипячение 2 часа, выход 17,2 *г*), т. кип. 117—119°/5 *мм*, т. пл. 55—56° (из этилацетата+петр. эф.). Скорости восстановления I и изобутирофенона смесью II и IV (1 : 2) примерно одинаковы. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 57915. П. А.

61477. Конденсации, катализируемые кислотами. II. Конденсация бензальдегида с замещенными ацетофенонами. Лайл, Парадис (Acid-catalyzed condensations. II. The condensation of benzaldehyde with substituted acetophenones. Lyle Robert E., Paradis Leo P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6667—6668 (англ.)

C_6H_5CHO (I) конденсируется с замещ. ацетофенонами (II) под действием спирт. HCl, давая соответствующие халконы (III) $RC_6H_4COCH = CHC_6H_5$. Р-ция не приводит к III в случае *n*-метил-, *n*-амино- и *o*-аминоацетофенонов. С $C_6H_5COCH_3$ получается β-хлор-β-фенилпропиофенон. В качестве побочных продуктов р-ции образуются гидрохлориды III, из которых можно выделить III. Смесь 30 *мл* безводн. CH_3OH, насыщ. при 0° HCl (газом), 4 *мл* I и 0,02 *мл* II, оставляют в закрытом сосуде при ~20° на 5 дней, разбавляют водой, перегоняют с паром, остаток нейтрализуют $NaHCO_3$ и выделяют III фильтрованием или извлечением эфиром и перегонкой (даны R, выход в % и константы) *n*-NO_2, 100; *м*-NO_2, 100; *o*-NO_2, 98; *n*-$(CH_3)_2N\cdot HCl$, 76, т. пл. 165—167°; *n*-HO, 68, т. пл. 171—174°; *n*-J, 88; *n*-Br, 70; *n*-Cl, 69; *n*-F, 55, т. пл. 77—79°; *м*-J, 46, т. пл. 83—84°; *м*-Br, 22, т. пл. 92—94°; *м*-Cl, 51, т. пл. 93—94°; *м*-F, 28, т. пл. 62—63°; *n*-*трет*-C_4H_9, 54; *n*-*изо*-C_3H_7, 68, т. кип. 233°/12 *мм*; *n*-C_2H_5, 59, т. кип. 213°/4 *мм*; *м*-CH_3, 65, т. кип. 206°/2 *мм*. Сообщение 1 см. РЖХим, 1954, 42905. В. Б.

61478. *о*- и *n*-Оксикетоны, производные *м*- и *n*-крезолов. Микель, Мюллер, Бьу-Хой (Sur les *o*- et *p*-hydroxycétones dérivées des. *m*- et *p*-crésols. Miquel J. F., Müller P., m-lle, Buu-Hoi N. P.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 633—636 (франц.)

Определено соотношение *n*- и *o*-оксикетонов, образующихся при перегруппировке бензоатов (а), ацетатов (б), фенилацетатов (в), пропионатов (г) и *н*-бутиратов (д) *м*- и *n*-(I,II)-крезолов по Фрису. При этом в случае эфиров I образуются соответственно 4-окси-2-метил-(а) и 2-окси-4-метил-(б) бензофеноны (III), ацетофеноны (IV), фенацетилбензолы (V), пропиофенолы (VI) и бутирофеноны (VII) в соотношениях (в %) — 61 : 39; 28 : 50; 2,2 : 77; следы: 76; следы : 71. Такое соотношение объясняется возрастающей от а к д неустойчивостью *n*-изомеров, превращающихся при действии образующейся при р-ции HCl в исходные I. В случае эфиров II образуются только *o*-оксикетоны. Ацилированием метилового эфира II синтезированы метиловые эфиры 2-ацетил-(а), 2-пропионил-(б), 2-изовалероил-(в), 2-валероил - (г) и 2-капроил-(д) 4-метилфенолов (VIII), деметилированные $C_5H_5N\cdot HCl$ в соответствующие 2-ацил-4-метилфенолы (IXа — д). В-ва Va и VIa реагируют с изатином по Пфитцингеру почти с такой же скоростью, как соответствующие 4-метоксипроизводные (Vв) и (VIв); 6-окси- и 6-метоксиметилацетофеноны реагируют с изатином медленнее.

X, XII а R = 2,4-$CH_3C_6H_3OH$, R' = C_6H_5; б R = 2,4-$CH_3C_6H_3OH$, R' = CH_3; б R = 5,2-$CH_3C_6H_3OH$, R' = H; г R = 5,3-$CH_3C_6H_3OH$, R' = CH_3; X R'' = COOH; XII R'' = H; XI, XIII R = 2,4-$CH_3C_6H_3OCH_3$, а R' = C_6H_5, бR' = CH_3, XI R'' = $COOCH_3$, XIII R'' = H.

X-XIII R'' R' R

Синтезированные этим путем из Va, VIa, IXa и IXб цинхониновые к-ты (Xа — г) и из Vв и VIв — (XIа и б) кратковременным нагреванием выше т-ры их плавления превращены соответственно в хинолины (XII) (указаны т. пл.): а, 241 (из CH_3OH); б, 203 (из CH_3OH); в, 148 (из CH_3OH); г, 188 (из сп.), и (XIII) а, 106 (из CH_3OH) и б, 76 (из CH_3OH). IX г и д не реагируют в описанных условиях с изатином. Исследованы УФ-спектры IIIa, Va и Vб. Приведены кривые УФ-спектров IIIa, Va и Vб, бензофенона, 4-окси- и 2-метил-2-оксибензофенонов, 2,4-диокси, 2-метил-4-метокси- и 4-метил-2-метоксифенацетофенонов и 2-метил-4-метокси- и 4-метил-2-метоксипропиофенонов. К р-ру 1 моля Ia в 0,3 *л* CS_2 постепенно добавляют 1,2 моля $AlCl_3$, смесь нагревают, отгоняют р-ритель, остаток нагревают 1 час при 60—70°, через 24 часа (20°) добавляют лед, извлекают эфиром IIIa, т. пл. 129° (из CH_3OH), и IIIб, т. кип. 233—234°/15 *мм*, т. пл. 61° (из CH_3OH); аналогично получен IVa, т. пл. 128° (из лигр.), и IVб, т. кип. 123—125°/17 *мм*; Va, т. пл. 138° (из CH_3OH); Vб, т. кип. 218°/17 *мм*, т. пл. 49° (из водн. CH_3OH); VI б, т. пл. 45—46° (из лигр.), в VIIб, т. кип. 144—146°/17 *мм*, $n^{21}D$ 1,6255. Смесь 1 моля C_2H_5COCl, 1 моля метилового эфира II и 1,5 моля $AlCl_3$ в CS_2 оставляют на 17 час. при 20°, нагревают 45 мин. при 50° и получают VIIIб, выход 87%; аналогично получают следующие VIII (указаны выход в % и т. кип. °C/*мм*: в, 50, 157—158°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5200; г, 52, 161—162°/13, $n^{21}D$ 1,5240; д, 72,5, 176—179/12. Смесь 50 *г* VIIIa и 150 *г* $C_5H_5N\cdot HCl$ кипятят 4 часа и получают IXa, выход 56%, т. кип. 118—121°/15 *мм*; аналогично получают IXб, выход 77%, т. кип. 130—132°/15 *мм*. Р-р 9 *г* VI в, 9 *г* изатина и 9 *г* KOH в 60 *мл* спирта кипятят 24 часа, выливают в воду, подкисляют CH_3COOH и получают XIб, выход 76%, т. пл. 343—345° (разл.). Аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °C): XIa, 85, 312—314; Xa, 85, >350 (из CH_3COOH); Xб, 76, не плавится при 350°; Xв, 60, 264 (из *н*-C_4H_9OH), и Xг, 25, 280 (из *н*-C_4H_9OH). Д. В.

61479. Конденсация *o*-альдегидобензойной кислоты и ее метилового эфира с малоновым эфиром. Родионов В. М., Чухина Е. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 142—146

Изучена конденсация *o*-альдегидобензойной к-ты (I) с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (II). В присутствии пиридина (III) эта р-ция приводит к *o*-$HOOCC_6H_4CH = C(COOC_2H_5)_2$ (IV). В присутствии NH_3 основным продуктом конденсации I со II является фталидилмалоновый эфир *o*-$OCOC_6H_4CHCH(COOC_2H_5)_2$ (V), а побочным продуктом — дифталидиламин (VI). Образование IV воз-

можно только из альдегидокислотной формы **I**. **V** может образоваться непосредственно при конденсации **I**, реагирующей в оксилактонной форме, или же путем изомеризации **IV**. Это подтверждается тем, что **V** не изомеризуется в **IV** в условиях образования **IV**, в то время как **IV** превращается в **V** в присутствии NH_3. 11 *г* **I**, 11,73 *г* **II** и 20 *мл* 12%-ного спирт. NH_3 нагревают 5 час. на водяной бане и обрабатывают абс. эфиром; в остатке —1,85 *г* **VI**, т. пл. 200—201° (из сп.); из р-ра выделяют 15,45 *г* **V**, т. пл. 89—90° (из водн. сп.). **VI** при действии $NaNO_2 + H_2SO_4$ превращается в **I**. Конденсацией 5 *г* **I** с 5,33 *г* **II** в 30 *мл* абс. спирта + + 6 капель пиперидина получают 3,2 *г* ψ-эфира **I**. 25 *г* **I**, 26,7 *г* **II** и 3 *г* **III** нагревают 10 час. при 107—115°, выход **IV** 30,1 *г*, т. пл. 39—40°. Нагреванием **IV** со спирт. KOH или спирт. C_2H_5ONa получают *o*-$HOOCC_6H_4CH=CHCOOH$. **IV** не изменяется при нагревании до 200°. 2 *г* **IV** нагревают 5 час. на водяной бане со спирт. NH_3, получают 1,35 *г* **V**, 0,18 *г* **I** и 0,31 *г* **IV**. 5,45 *г* метилового эфира **I**, 5,32 *г* **II** и 0,5 *г* **III** нагревают 10 час. при 107—115°, получают 0,6 *г* метилового эфира **IV**, т. кип. 235—237°/8 *мм*, и 2,5 *г* **IV**. Из 0,2 *г* метилового эфира **IV** с 10 *мл* 37%-ного NH_3 через 2 месяца получают 0,1 *г* *o*-$CONH_2C_6H_4CH=C(CONH_2)$-$COOC_2H_5$, не плавится до 300°. П. А.

61480. Применение смешанных ангидридов карбоновой и угольной кислот для ацилирования карбанионов. Т а р б е л л, П р а й с (The use of mixed carboxylic-carbonic anhydrides to acylate carbanions. T a r b e l l D. S t a n l e y, P r i c e J o h n R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 144 (англ.)

При действии $RCOOCOOC_2H_5$ (**I**) на C_2H_5OMgCR'-$(COOC_2H_5)_2$ (**II**) в эфире при 0° — ∼20° гладко образуются $RCOCR'(COOC_2H_5)_2$ (**III**). Получены следующие **III** (приведены значения R и R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): C_6H_5, H, 70,—; CH_3, H,—, —; C_6H_5, C_2H_5, 20, 126—127/0,3, $n^{20}D$ 1,5021. При р-ции **II** (R′ = H) со смешанным ангидридом из ацетилсалициловой к-ты образуется ацетилсалицилоилмалоновый эфир, который при действии 10%-ной щелочи превращается в 3-карбэтокси-4-оксикумарин, выход 45%. **I** (R = = C_6H_5) реагирует с $(C_2H_5)_2Cd$ в эфире с образованием пропиофенона, выход 60%. Я. К.

61481. О синтезе и физико-химическом исследовании некоторых α,α-дизамещенных янтарных и глутаровых кислот. Л е - М о а л ь (Contribtuion à la synthèse et à l'étude physico-chimique de quelques acides succiniques et glutariques α,α-disubstitués. L e M o a l H e n r i), Ann. chim., 1953, **8**, sér. 12, 841—899; Bull. Soc. scient. Bretagne. Sci. math., phys. et natur., 1953, **28**, № 1—4, 20 (франц.)

Синтезированы α-фенил-α-бензилянтарная (**I**) и α, α-дибензилянтарная (**II**) к-ты и их производные и изучены их свойства. Электрометрич. титрованием определены константы диссоциации (КД) **I**, **II**, фенил (**III**)-, бензил (**IV**)-, α,α-дифенил (**V**)-, α-фенил-α-фенилэтил-(**VI**) -янтарных к-т и α,α-дифенилглутаровой к-ты (**VII**). Хим. свойства **I** и **II** указывают, что в них сильно сближены COOH-группы. Из кривых титрования следует, что введение C_6H_5- или $C_6H_5CH_2$-заместителя в молекулу янтарной к-ты (**VIII**) или двух C_6H_5-групп в α-положение глутаровой к-ты (**IX**) относительно мало изменяет отношение КД K_1/K_2. Величины расстояния (*r*) между COOH-группами для этих к-т находятся между 3,30 и 4,92 A. В случае α, α-дизамещ. **VIII** отношение K_1/K_2 значительно повышается и *r* сильно уменьшается. Полученные результаты показывают возможность, основываясь на законе Бьеррума, использовать величины КД при изучении строения асимметричных дикарбоновых к-т. Действием NH_2Na на $C_6H_5CH_2CN$ получают $C_6H_5CH(Na)CN$, который при конденсации с $C_6H_5CH_2Cl$ дает $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)CN$ (**X**), выход 54%, т. кип. 195—205°/15—17 *мм*, т. пл. 57—58° (из сп.); одновременно образуется $C_6H_5C(CH_2C_6H_5)_2CN$, т. пл. 85—86° (из сп.). Действуя на **X** последовательно NH_2Na и $CH_2BrCOOC_2H_5$ в C_6H_6 (нагревание 1,5—2 часа) получают $C_6H_5C(CH_2C_6H_5)(CN)CH_2COOC_2H_5$ (**XI**), выход 23—24%, т. кип. 225—232°/15—17 *мм*, т. пл. 61—62° (из сп.). Омыление **XI** водно-спирт. NaOH при кипячении дает $C_6H_5C(CH_2C_6H_5)(CN)CH_2COOH$ (**XII**), выход 35%, т. пл. 154° (из разб. сп.). При нагревании (1,5 часа) с конц. HCl **XII** превращается в **I**, выход 30—35%, т. пл. 195—196° (из разб. сп.). Нагреванием **I** с $(CH_3CO)_2O$ (1 час) или CH_3COCl получают ангидрид **I** (**XIII**), т. пл. 109° (из CCl_4). Этерификация **I** или **XIII** дает β-эфиры, наряду с небольшим кол-вом диэфиров **I**, из **XIII** выход эфиров выше; β-метиловый эфир, т. пл. 118° (из водн. CH_3OH); β-этиловый эфир, т. пл. 96—97° (из водн. сп.); этерификацией последнего $(C_2H_5)_2SO_4$ получают диэтиловый эфир в виде масла, который при омылении щелочью дает α-этиловый эфир, т. пл. 96° (из разб. CH_3OH и сушки в вакууме). Так же получают диметиловый эфир **I**, т. пл. 67° (из сп.), и α-метиловый эфир **I**, т. пл. 86° (из водн. CH_3OH). При растворении в 85%-ной H_2SO_4 **XI** превращается в амидоэфир, который при нагревании с водно-спирт. р-ром NaOH дает имид **I** с колич. выходом, т.пл. 119° (из разб. сп.). Конденсацией $(C_6H_5CH_2)_2CO$ (**XIV**) с $CH_2CNCOOC_2H_5$ в присутствии CH_3COONH_4 в CH_3COOH (нагревание 17 час.) получают $(C_6H_5CH_2)_2C=C(CN)COOC_2H_5$ (**XV**), выход 90%, т. пл. 42,5° (из сп.). При нагревании **XV** выше 220° он циклизуется в 3-бензил-2-цианонафтол-1, т. пл. 207° (из сп.). При действии водно-спирт. р-ра NaOH **XV** превращается в амид дибензилакриловой к-ты, т. пл. 156° (из сп.); омыление амида HCl дает дибензилакриловую к-ту, т. пл. 81° (из водн. сп. + CH_3COOH). Конденсацией **XV** с HCN получают $(C_6H_5CH_2)_2C(CN)$-$CH(CN)COOC_2H_5$ (**XVI**), выход 88% (считая на **XIV**), т. пл. 77—78° (из сп.). При растворении в конц. H_2SO_4 **XVI** превращается с колич. выходом в $(C_6H_5CH_2)_2$-$C(CONH_2)CH(CONH_2)COOC_2H_5$ (**XVII**), т. пл. 185° (из разб. сп.). Обработкой **XVII** водно-спирт. р-ром NaOH получают $NHCOC(CH_2C_6H_5)_2CH(CONH_2)CO$ (цикл: N и концевая CO связаны), т. пл. 226° (из разб. сп.). Кипячением (40 час.) с 20%-ным KOH омыляют **XVI** в **II**, т. пл. 200—201° (из разб. сп.); ангидрид **II**, т. пл. 141—142° (из CCl_4). Эфиры **II** получают аналогично эфирам **I**: β-метиловый эфир, т. пл. 110° (из водн. CH_3OH); α-метиловый эфир, т. пл. 109—110° (из водн. CH_3OH), диметиловый эфир, т. кип. 238 239°/11 *мм*; этиловые эфиры не удается получить в кристаллич. виде. Кипячение (1,5 часа) **XVI** с 1 н. водно-спирт. р-ром соды дает динитрил **II**, т. пл. 134° (из разб. сп.). При нагревании (30 мин.) с 0,25 н. водно-спирт. р-ром NaOH динитрил **II** превращается, по-видимому, в $(C_6H_5CH_2)_2C(CN)CH_2CONH_2$ (**XVIII**), т. пл. 239—240° (из разб. сп.), а нагревание (1 час) динитрила **II** со смесью $H_2SO_4 + CH_3COOH + H_2O$ дает имид **II**, т. пл. 142° (из разб. сп.). **XVIII** превращается при растворении (2 часа) в 85%-ной H_2SO_4 в диамид **II**, т. пл. 227° (из разб. сп.). Приведены кривые титрования и КД **I**—**VIII**. П. А.

61482. Метод получения некоторых ароматических α-кетокислот. К о р д ь е (Méthode de préparation de certains acides α-cétoniques aromatiques. C o r d i e r P a u l), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 564—569 (франц.)

Описан способ получения $ArCH_2CH_2COCOOH$ (**I**) (здесь и далее **а** Ar = C_6H_5; **б** Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **в** Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$) восстановлением $ArCH=CHCOCOOH$ (**II**) борогидратом K в $ArCH=CHCHOHCOOH$ (**III**) и нагреванием последних с р-ром NaOH. При гидрировании K-соли над скелетным Ni в воде или спирте получены, после поглощения 1—2-молей H_2 гораздо

менее удовлетворительные результаты. **IIа — б** синтезированы с 50—55%-ными выходами конденсацией эквимолярных кол-в бензойного или анисового альдегидов и $CH_3COCOOH$ (**IV**) в водно-спирт. среде в присутствии 2 молей KOH. **IIв**, выход 73%, т. пл. 130°; семикарбазон, т. пл. 218—220°, получена конденсацией (24 часа, 10°). 24 *г* *n*-толуилового альдегида и 17,6 *г* **IV** в 55 *мл* 25 %-ного р-ра KOH в CH_3OH. К р-ру 10 *г* К-соли **IIа** в 0,2 *л* воды добавляют 2 *г* KBH_4, через 12 час. подкисляют разб. HCl и получают **IIIа**, выход 80%, т. пл. 137° (из разб. сп.). Аналогично получены **IIIб**, выход 80%, т. пл. 145° (из сп.), и **IIIв**, выход 86%, т. пл. 130° (из разб. сп.). 7 *г* **IIIа** и 70 *мл* 5%-ного NaOH нагревают 75 мин. при 100°, добавляют разб. HCl и отделяют 1,5-гидрат **Iа**, выход 5 *г*, т. пл. 44—45°. Аналогично из **IIIб**, в получают **Iб**, выход 69%, т. пл. 83—84°, и **Iв**, выход 75%, т. пл. 50° (из разб. сп.); семикарбазон, т. разл. 186°. Д. В.

61483. **Исследования в области α,α-двузамещенных двухосновных кислот и их производных. IV. Синтез, физические и химические свойства α,α-дифенилированных дикарбоновых кислот. Сальмон-Леганьёр** (Recherches dans la série des diacides αα-disubstitués et de leurs dérivés. IV.— Synthèse, propriétés physiques et chimiques des diacides αα-diphénylés. Salmon-Legagneur F.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 411—418 (франц.)

Обзор работ по синтезу и изучению физ. и хим. свойств к-т типа $HOOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_nCOOH$ (где $n=1—7$) и их производных. Библ. 27 назв. Сообщение III см. РЖХим, 1953, 331. П. А.

61484. **К вопросу о получении гербицидов I. Синтез 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты (метоксона). Экштейн** (Z zagadnień otrzymywania środków chwastóbojczych. I. Syntezy kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego (2,4-D) i 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (metoksonu). Eckstein Z.), Przem. chem., 1955, **11**, № 11, 627—629 (польск.; рез. русс., англ.)

Предложен улучшенный способ получения 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты (2,4-Д) (**I**) и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной к-ты (метоксон) (**II**), используемых как средство борьбы с сорняками, хлорированием феноксиуксусной (**III**) и 2-метилфеноксиуксусной к-т (**IV**) смесью $NaClO_3$ и HCl (к-ты). К смеси 0,15 моля **III** в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 0,6 моля HCl (*d* 1,17) по каплям прибавляют 0,105 моля $NaClO_3$ в 20 *мл* воды (т-ра не выше 55—60°), после прибавления 1/2 р-ра $NaClO_3$ т-ру поднимают до 60—65°, затем нагревают при 70°, 20 мин., прибавляют 50 *мл* воды, получают **I**, выход 87,6%, т. пл. 136—138,5° (из воды). Аналогично из **IV** получают **II**, выход 75,2%, т. пл. 116,5—118,5° (из воды). Б. Б.

61485. **Об α-фениллевулиновой кислоте и ее производных. Эскола** (Über die α-Phenyllävulinsäure und ihre Derivate. Vorläufige Mitteilung. Eskola Salli), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B39—B42 (нем.)

α-Фениллевулиновая к-та (**I**), способная существовать в кето- и γ-окси-γ-лактонной форме, образует соответствующие этим формам нормальный метиловый эфир (**II**) и псевдометиловый эфир $OCOCH(C_6H_5)CH_2C(OCH_3)CH_3$ (**III**). Хлорангидрид **I**, существующий также в 2 формах, при обработке CH_3OH дает **II** и **III**. HCl вызывает перегруппировку **III** в **II**; **III** омыляется HCl (к-той) значительно быстрее **II**. Этерифицируют **I** посредством CH_3OH в присутствии HCl (газа) или H_2SO_4, получают **II**, выход 90%, т. пл. 69,5—70° (из CH_3OH)-семикарбазон, т. пл. 199—200° (из CH_3OH). 27,6 *г* **I** обрабатывают 20 *г* $SOCl_2$ при 50°, после удаления легколетучих продуктов в вакууме (~50°) хлорангидрид **I** в эфире прибавляют к 45 *мл* абс. CH_3OH + 16 *г* Na_2CO_3 (или пиридин) при pH >6, разбавляют 70 *мл* эфира, фильтруют, промывают р-ром Na_2CO_3 и водой, получают смесь **II** и **III** (72% **III**), выход 59%. С помощью семикарбазида из смеси выделяют 2,45 *г* **II**. Перегоняют **III** в высоком вакууме, т. пл. 70,8—72°. В. Б.

61486. **Некоторые замещенные α-(арилокси)-изомасляных кислот и их амидов. Гилман, Уайлдер** (Some substituted α-(aryloxy)- isobutyric acids and amides. Gilman Henry, Wilder Gene R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6644—6646 (англ.)

Для изучения в качестве растительных гормонов, взаимодействием соответствующих замещ. фенолов с $(CH_3)_2COCHCl_3$ и NaOH синтезированы производные α-арилоксиизомасляных к-т $(RC_6H_4OC(CH_3)_2COOH)$ (**I**) (**Iа** R=4-F; **Iб** R=4-Cl; **Iв** R=2-Cl; **Iг** R=2, 4-ди-Cl, **Iд** R=4-Br; **Iе** R=2-Br; **Iж** R=4-J. Действием на **I** $SOCl_2$ и последующей обработкой конц. NH_4OH получены соответствующие амиды. При синтезе **Iб** побочно образуется 4-хлорфениловый эфир ортомуравьиной к-ты (**II**), выход 16,5%, т. пл. 106° (из петр. эф.). Строение **II** доказано встречным синтезом его из 4-хлорфенола, KOH и $CHCl_3$ в диоксане. 0,156 моля 4-бромфенола, 2,58 моля $(CH_3)_2CO$, 0,212 моля $CHCl_3$ и 0,75 моля NaOH кипятят 4 часа, разбавляют 700 *мл* воды и подкислением выделяют **Iд**, выход 39,6%, т. пл. 135° (из петр. эф.); амид **Iд**, выход 48,2%, т. пл. 128° (из петр. эф.). 0,028 моля амида **Iд**, 0,056 моля CuCN, 0,05 *г* $CuSO_4$ и 100 *мл* хинолина нагревают 24 часа, р-р декантируют 500 *мл* 6 н. HCl и получают амид **I**; (R = CN), выход 4%, т. пл. 185° (из петр. эф.). Аналогично **Iд** получены следующие **I** (приведены полученный продукт, выход в %, т. пл. в° С (из петр. эф.)): **Iа**, 32,3,83; амид **Iа**, 34,0, 85; **Iб**, 37,2, 117; амид **Iб**, 60,5, 121; **Iв**, 62,0, 72; амид **Iв**, 36,0, 92; **Iг**, 26,0, 110; **Iе**, 84,0, 76; амид **Iе**, 23,9, 76; **Iж**, 37,8, 135; амид **Iж**, 71,6, 124. Т. К.

61487. **Синтез 2,3-диэтокси-5,4′-дикарбоксидифенилового эфира. Томита, Куго** (2,3-Diethoxydiphenyl ether-5,4′-dicarboxylic acid の合成. 富田眞雄, 久郷成彦), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 11, 1354—1357 (япон.; рез. англ.); исправление опечатки, № 12, 4

Синтезированы 2,3-диэтокси-5,4′-дикарбоксидифениловый эфир (**I**) и диметиловый эфир **I** (**II**); показано, что эти в-ва отличаются от в-в, полученных Проскурниной (Ж. общ. химии, 1946, **16**, 129) при окислении тетраэтилового эфира магноламина. При деметилировании 3,4-диметокси-6-бромбензойной к-ты (**III**) (исходный продукт для синтеза **I** и **II**) происходит перегруппировка и получается 3,4-диокси-5-бромбензойная к-та (**IV**). Аналогично протекает деалкилирование 3,4-диэтокси-6-бромбензойной к-ты (**V**). Строение **IV** доказано встречным синтезом: бромированием протокатеховой к-ты и деалкилированием кси-5-бромбензойной к-ты (**VII**). 6-бромвератровый альдегид окисляют $KMnO_4$ в ацетоне (нагревание на водяной бане 1 час), получают **III**, выход 64%, т. пл. 183—184° (в оригинале ошибочно 143—144°) (из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 87—88°. Нагревают 1 *г* **III** с 4 *мл* р-ра HBr в лед. CH_3COOH 30 мин. при 100—120° и 40 мин. при 120—125° получают **IV**, т. пл. 220—221° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получают **IV** из **V**, **VI**, **VII**. При действии $(C_2H_5)_2SO_4$ на Na-соль **IV** получают **VII**, т. пл. 139—140° (из CH_3OH); 1-метиловый эфир **VII** (**VIII**) (из **VII**, CH_3OH, H_2SO_4), т. пл. 44—46° (из CH_3OH). Из К-производного метилового эфира 4-оксибензойной к-ты (**IX**) (1,1 *г* **IX**, CH_3OH, 0,5 *г* KOH) и 2 *г* **VIII** по Ульману (0,1 *г* Cu, 190—200°, 4 часа) получают 0,6 *г* монометилового эфира **I**, т. пл. 229—230° (из CH_3OH). **II** (**I**, CH_2N_2), т. пл. 72—73°. Н. Ш.

61488. Синтез уреида фенилуксусной кислоты. Боровский, Конопа (Synteza ureidu kwasu fenylooctowego. Borowski E., Konopa J.), Przem. chem., 1955, 11, № 11, 635—636 (польск.)

Разработаны две методики получения уреида фенилуксусной к-ты (фенурона) (I) (используется для лечения эпилепсии) взаимодействием $C_6H_5CH_2COCl$ (II) с мочевиной (III): а) в твердой фазе и б) в органич. р-рителе. При использовании метода (б) образуется более чистый препарат. 0,5 моля **II** и 1 моль растертого **III** осторожно нагревают на водяной бане до окончания выделения HCl, добавляют воду, на следующий день продукт р-ции растирают, промывают ледяной водой, р-ром соды, получают **I**, выход 60%, т. пл. 209—210° (из сп.). 130 *г* тонкорастертого **III** и 60 *мл* C_6H_6 нагревают до кипения и порциями при помешивании добавляют 200 *г* **II**, нагревают 20 мин., промывают водой, р-ром соды и снова водой, получают **I**, выход 60%. Б. Б.

61489. Восстановление нитропроизводных гидразином и палладием. Пьетра (Riduzione di nitroderivati con idrazina e palladio. Pietra Silvio), Ann. chimica, 1955, 45, № 9—10, 850—853 (итал.)

Нитробензол (I), *о*-, *м*- и *п*-нитротолуол, 1-нитронафталин (II), нитрофлуоресцеин, *п*-нитробензойная к-та (III), *о*-, *м*- и *п*-нитроанилин восстанавливаются гидразингидратом (IV) в присутствии 5%-ного Pd/C (5% в случае II, 2,5% — для остальных в-в) в спирт. среде (в случае III в воде) при 50—80° за 5—60 мин., образуя с высоким выходом соответствующие амины по схеме: $2\ RNO_2 + 3N_2H_4 \rightarrow 2\ RNH_2 + 3N_2 + 4H_2O$. 2,46 *г* **I**, 10 *мл* спирта, 3 *мл* **IV** осторожно нагревают до 40—50°, вводят 70 *мг* Pd/C, нагревают несколько минут, фильтруют, извлекают эфиром анилин, выход 95%. Аналогично получены (даны время нагревания в мин., полученный амин, выход в %); 30, *о*-толуидин, 95; 30, *м*-толуидин, 95; 20, *п*-толуидин, 82; 60, 1-аминонафталин, 88; 30, аминофлуоресцеин, 85; 10, *п*-аминобензойная к-та, 84; 40, *о*-фенилендиамин, 88; 40, *м*-или *п*-фенилендиамин, 95. Л. Я.

61490. Комплексы третичных аминов с хлористым нитрозилом и с азотноватой окисью. Коминс (Compounds of tertiary amines with nitrosyl chloride and with dinitrogen tetroxide. Comyns Alan E.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1557—1562 (англ.)

Исследованы неустойчивые окрашенные продукты взаимодействия алифатич. и ароматич. третичных аминов с NOCl и с N_2O_4, получаемые при —78° в инертном р-рителе, в частности комплексы $N(CH_3)_3$ с N_2O_4 и диметиланилина (I) с NOCl. На основании анализов, измерения электропроводности и спектров поглощения комплексов I с NOCl и N_2O_4 им придано строение нитрозоаммониевой соли $[C_6H_5N(CH_3)_2NO]^+X^-$ (X=Cl или NO_3). Измерение соотношения кол-в NOCl и **I** при растворении комплекса в пентане и в галоидированных р-рителях (C_2H_5Cl, CH_2Cl_2) показывает, что в р-рах наступает равновесие: $I + NOX \rightleftarrows I \cdot NO^+X^-$. Предположено, что продукты разложения ароматич. комплексов идентичны продуктам, получаемым при смешении реагентов при 20°. Аналогичные комплексы алифатич. аминов и диметилмезидина значительно менее устойчивы, чем комплексы ароматич. аминов. Установлено, что комплекс $N(C_2H_5)_3$ с N_2O_4, полученный ранее (см. РЖХим, 1954, 35845), является в действительности продуктом разложения комплекса $N(C_2H_5)_3$ с N_2O_4. Т. К.

61491. Отношение дифенил- и трифениламинов к окислителям. Х. Смирнов В. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 526—528

Окисление дифениламина и трифениламина H_2O_2 или $KMnO_4$ в H_2SO_4 (*d* 1,84) приводит к фенолу и NH_3, вероятно через стадию тетрафенилгидразина. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 54664. В. Б.

61492. Препаративное доказательство образования дифенилнитрозамина в реакционной среде перекись бензоила — дифениламин — окись азота. Атанесян Е. Н., Мармарян Г. А., Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, 53, 105—110

Для доказательства образования дифенилнитрозамина (I) по р-ции $(C_6H_5)_2\dot{N} + NO \rightarrow (C_6H_5)_2NNO$ при поглощении NO р-ром $(C_6H_5COO)_2$ (II) и $(C_6H_5)_2NH$ (III) (РЖХим, 1955, 251) **I** синтезирован из **III** и HNO_2 ($NaNO_2 + HCl$). По окончании поглощения NO смесью **II** и **III** отгоняют в токе N_2 р-ритель (ацетон, бзл. или эф.) и выделяют **I**. Оба образца **I** обладают одинаковыми свойствами (цвет, образование с р-ром $BiCl_3$ в ацетоне черных кристаллов, дающих синее окрашивание с конц. HCl и розовое—в кипящей воде). Исходные и возможные промежуточные продукты р-ции синего окрашивания с конц. HCl не дают. С. С.

61493. О получении 2-амино-1-*п*-нитрофенилэтанола. Хаскин И. Г., Ягупольский Л. М., Фиалков Ю. А., Яковлева В. Я., Вишневская Г. И., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 2, 30—32

2-амино-1-*п*-нитрофенилэтанол (I) получают одновременным омылением и аминированием ацетата *п*-нитрофенилхлорметилкарбинола (II) водно-метанольным NH_3. 0,3 моля **I**, 520 *мл* 26%-ного NH_3 и 500 *мл* CH_3OH нагревают в автоклаве (55°, 1,5 *ат*, 1,5 часа, перемешивание), упаривают в колбе до 1/3 первоначального объема, охлаждают (40—50°), подкисляют 27 *г* 80%-ной CH_3COOH + 15 *мл* воды. К р-ру (после отделения смолистых продуктов) добавляют 45 *мл* 40%-ного NaOH (15—18°) до щел. р-ции, **I** отфильтровывают, промывают ледяной водой, отжимают, выход 82,5% (в расчете на **II**), т. пл. 133—134° (из сп.). С. С.

61494. Молекулярные перегруппировки. VI. Перегруппировка оксимов при восстановлении алюмогидридом лития. Лайл. Тросцянец (Molecular rearrangements. VI. The rearrangement of oximes on reduction with lithium aluminum hydride. Lyle Robert E., Troscianiec Henry J.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 12, 1757—1760 (англ.)

При восстановлении оксимов *п*-$RC_6H_4C(=NOH)CH_3$ (I) посредством $LiAlH_4$, наряду с первичными аминами *п*-$RC_6H_4CH(NH_2)CH_3$ (II), образуются вторичные амины *п*-$C_6H_4NHCH_2CH_3$ (III). Образование **III** объясняется перегруппировкой I типа бекмановской или пинаколиновой, происходящей, повидимому, под влиянием AlH_3. Выход **III** увеличивается с усилением электронодающих свойств R. 0,02 моля **I** и 0,11 моля $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира кипятят 3 часа, разлагают водой, из эфирн. р-ра 10%-ной HCl извлекают смесь **II** и **III**, которую разделяют по описанному ранее методу (Smith и др., J. Organ. Chem., 1952, 17, 294), экстрагированием **III** эфиром из р-ра, нейтрализованного 20%-ным NaOH (по метиловому красному); приведены R, выход в % **II** и **III**, т. кип. в °С/*мм* **II** и **III**, $n^{20}D$ **II** и **III**: CH_3O, 4, 59, 100-101/9, 120—122/9, 1,5238, 1,5494; CH_3, 17, 30, 82—83/4, 91—92/7, 1,5180, 1,5410 (*п*-толуолсульфамид (Т) **II**, т. пл. 117—119°) Н, 30, 9, 67—68/9, 79—81/9, 1,5245, 1,5500; F (**I**, т. пл. 74—76°), 35, 8, 75—76/12, 93—94/12, 1,4988, 1,5200 (карбонат **II**, т. пл. 93—94°, хлоргидрат (ХГ) **II** и **III**, т. пл. 192—193° и 151—153°, Т **II**, т. пл. 118—119°); Cl, 50, 7, 100—102/10, 113—114/10, 1,5390, 1,5628 (Т **II**, т. пл. 128—129°, ХГ **III**, т. пл. 133—136°); Br, 35,5, 118—119/11, 131—132/10, 1,5629, 1,5891 (ХГ **III**, т. пл. 168—171°). Восстановление **I** (R = J), т. пл. 156—158°, сопровождается дегалоидированием (по-видимому, прежде перегруппировки), выход **II** (R = H) и **III** (R = H) 14 и 7 % соответственно. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 37301. Е. Ф.

61495. Окисление первичных ароматических аминов перекисью бензоила. Эдуард (The oxidation of aromatic primary amines with benzoyl peroxide. Edward J. T.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 222—223 (англ.)

Установлено, что при окислении $C_6H_5NH_2$, *п*-толуидина 2,6,1-ксилидина, *п*-анизидина и 2,4,6-триброманилина перекисью бензоила (**I**) в отличие от N-замещ. анилинов (см. РЖХим, 1955, 18705) не происходит образования бензамидофенолов (БФ). При окислении некоторых других аминов (АМ) были получены БФ с низкими выходами. Кроме БФ, были выделены азосоединения и N-арилбензамиды (БА) $ArNHCOC_6H_5$. Образование последних доказывает, что **I** реагирует с АМ не только по свободно-радикальному, но и по гетеролитич. механизму: $RNH_2 + I \rightarrow RNHCOC_6H_5 + C_6H_5COOOH$. Окисление АМ проводят в C_6H_6 при 5° эквимолярным кол-вом **I**, смесь оставляют на несколько часов при $\sim$20°; в случае слабоосновных АМ кипятят 2—6 час. Перечисляются АМ, полученный БФ, выход БФ в % и его т. пл. в °С: *о*-толуидин, 2-бензамидо-*м*-крезол, 2, 185; *м*-толуидин, 2-бензамидо-*п*-крезол, < 1, 184; 2,4,1-ксилидин, 2-бензамидо-3,5,1-ксиленол, 5, 209—210; 2,5,1-ксилидин, 2-бензамидо-3,6,1-ксиленол, 12, 209—212; *п*-$BrC_6H_4NH_2$, 2-бензамидо-5-бромфенол, 5, 241—242; *п*-$ClC_6H_4NH_2$, 2-бензамидо-5-хлорфенол (**II**), 6, 231—232; 2,4-$Cl_2C_6H_3$-NH_2, 2-бензамидо-3,5-дихлорфенол (**III**) 7, 167—170. Из реакционной смеси после удаления C_6H_5COOH и БФ хроматографированием на Al_2O_3 выделяют БА и азосоединения (АС); перечисляются АС, выход в %: азобензол, 20; 2,2′-диметилазобензол, 12; 3,3′-диметилазобензол, 26; 4,4′-диметилазобензол, 5; 2,2′,4,4′-тетраметилазобензол, 14; 2,2′,5,5′-тетраметилазобензол, 14; 2,2′,6,6′-тетраметилазобензол, < 1; 4,4′-дихлоразобензол, 15; 2,2-4,4′-тетрахлоразобензол, 5; 4,4′-дибромазобензол, 5; 2,2′,4 4′,6, 6′-гексабромазобензол, 13; 4,4′-диметоксиазобензол, 10. Выделены следующие БА (перечисляются Ar, выход в %): C_6H_5 28; *м*-CH_3-C_6H_4 4; *п*-$CH_3C_6H_4$, 4; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 2; 2,5-$(CH_3)_2$-C_6H_3; *п*-ClC_6H_4, 5; *п*-BrC_6H_4, 19; *п*-$CH_3OC_6H_4$. Нагреванием **II** с P_2O_5 при 230°/15 *мм* получают 6-хлор-2-фенилбензоксазол, т. пл. 98—100° (из водн. ацетона). **III** дает в тех же условиях 4,6-дихлор-2-фенилбензоксазол, т. пл. 133—135° (из водн. ацетона). П. А.

61496. Дихлорацетилирование хлоргидрата *п*-нитро-ω-аминоацетофенона. Козловская, Вольф (Dwuchloracetylowanie chlorowodorku *p*-nitro-ω-aminoacetofenonu. Kozłowska D., Wolf J. E.), Acta Polon. pharmac., 1955, **11**, Dodatek: Pam. II. Ogólnopolsk. Zjazdu nauk. Pol towarz. Farmac. Łodzi., 56—57 (польск.; рез. русс., англ.)

Видоизменен метод синтеза *п*-нитро-ω-дихлорацетиламиноацетофенона (**I**) — одного из основных полупродуктов при получении хлоромицетина, что позволяет избежать выделения $CHCl_2COCl$. Нагревают $CHCl_2$-$COOH$ и $SOCl_2$ в C_6H_6, затем добавляют хлоргидрат *п* нитро-ω-аминоацетофенона (**II**), выход **I** $\sim$70%. Установлено также, что **I** с хорошим выходом можно получить, постепенно добавляя к водн. р-ру **II** при 0—5° одновременно $CHCl_2COCl$ и водн. р-р CH_3COONa. W. Tuszko.

61497. Новые вещества местноанестезирующего действия. I. Беке, Лемперт, Дьермек (Neue Lokalanästhetisch wirksame Verbindungen, I. Beke D., Lempert K., Gyermek L.), Acta chim. Acad. sci., hung., 1954, **5**, № 1—2, 143—149 (нем.; рез. русс., англ.)

Получен ряд N-диэтилглициланилидов $ArNHCOCH_2N$-$(C_2H_5)_2$ (ГА) с различными галоидными и алкильными заместителями в ароматич. ядре и исследованы местноанестезирующие свойства хлоргидратов и кислых сукцинатов (КС) этих в-в. При обработке $ArNH_2ClCH_2COCl$ получают $ArNHCOCH_2Cl$ (ХА) с выходом 70—90%, которые при действии $HN(C_2H_5)_2$ дают ГА с выходом 60—70%. Получены следующие ХА и ГА (указаны Ar, т. пл. в °С ХА и т. пл. в °С хлоргидрата ГА): *о*-хлорфенил, 74—75, 108—111; *м*-хлорфенил, 100—101, 219—221; *п*-хлорфенил, 168, 178—179; 2,4-дихлорфенил, 117—118, 172—173; 2,5-дихлорфенил, 115—116, 172—173; 2,6-дихлорфенил, 172—173, 168—169, КС, т. пл. 130—132°; 3,5-дихлорфенил, 141—142, 206—207, 2,4,6-трихлорфенил, 181, 218—220; *п*-бромфенил, 176—177, 167—168; 2-бром-6-хлорфенил, 167—170, 175—181; 2,5-дибромфенил, 136—138, 188—190, 2,6-дибромфенил, 170, 195, КС, 132—134; 2,4,6-трибромфенил, 217—218, 211—213; 4-хлор-*о*-толил, 128—129, 120—121; 4,6-дихлор-*о*-толил, 177—178, 177,5, КС, 102—103; 4-бром-*о*-толил, 132—134, 152—154; 4,6-дибром-*о*-толил, 196—197, 135—137, КС, 100—102; 2,6-дихлор-*п*-толил, 167—169, 193—195; 2-бром-*п*-толил, 118—119, 146—147; 2,6-дибром-*п*-толил, 188—190, 188—190, КС, 138—140; фенил, 134—135, 108—109; *о*-толил, 112, 119—120; *п*-толил, 163—164, 147—148; *о*-этилфенил, 102—104, 138—140; α-нафтил, 159—160, 162—163; 2-метилнафтил-1, 167—168, 210—211. Около половины синтезированных ГА обладают местноанестезирующим действием, близким к действию новокаина. Наличие заместителей в орто- и орто′-положениях не является обязательным условием для высокой анестезирующей активности, так ГА (Ar = 3,5-дихлорфенил) обладает такой же активностью, как 2,6-изомер и превышает новокаин, а ГА (Ar = 4-хлор-*о*-толил) в 1,4 раза активнее новокаина. Н. Ш.

61498. Дифенил-(4′-аминобифенилил-4)-карбинол. Тейлаккер, Мюллер-фон-Блуменкрон (Diphenyl-[4′-amino-biphenylyl-(4)]-carbinol. Theilacker Walter, Müller von Blumencron Hubertus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 984—986 (нем.)

Диазотированием 4-амино-3-фенилкарбинола (**I**), сочетанием с $C_6H_5NO_2$ (**II**) и восстановлением образовавшегося дифенил-(4′-нитробифенилил-4)-карбинола (**III**) получен дифенил-(4′-аминобифенилил-4)-карбинол (**IV**), растворяющийся в конц. H_2SO_4 с оранжевой окраской; р-р **IV** в лед. CH_3COOH бесцветен на холоду и окрашен в зеленый цвет при нагревании. Такое изменение окраски от бесцветного до зеленого и обратно доказывает возможность существования **IV** в виде хиноидной структуры. Р-р 17 *г* сульфата **I** в 200 *мл* воды и 7 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при 0° 7 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды, прибавляют 40 *г* Na-соли, 1,5-дисульфонафталина и отфильтровывают 36 *г* продукта с т. пл. 100—105° (разл.). Высушенный продукт суспендируют в 200 *мл* **II** и к суспензу прибавляют 16 *г* смеси CH_3COONa и лед. CH_3COOH (4 : 3) и 10 *мл* лед. CH_3COOH. Через 48 час. нагревают до 80°, отгоняют с паром **II**, остаток извлекают 500 *мл* циклогексана, р-ритель отгоняют, продукт растворяют в эфире и выделяют **III**, выход 7—15%, т. пл. 172° (из сп.). Гидрированием 3 *г* **III** в 50 *мл* диоксана при 50—60° над 0,5 *г* Pd получают **IV**, выход 75%, т. пл. 150° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 236—237° (из сп.). Т. К.

61499. Синтез N-3-хлорфенилфталаминовой кислоты. Рышка Ф., Сб. студ. науч.-исслед. работ. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, вып. 6, 88—92

Синтезирована 3-$ClC_6H_4NHCOC_6H_4COOH$-2 (**I**) с целью изучения ее в качестве стимуляторов роста растений. Хлорированием сухого $C_6H_5NO_2$ в присутствии свежеприготовленного $FeCl_3$ получают *м*-хлорнитробензол (**II**) с выходом 50%, т. пл. 44,4° (из сп. или CH_3COOH). **II** восстанавливают Zn + HCl в *м*-хлорнитроанилин (**III**), выход 90%, т. кип. 228—230°. При взаимодействии **III** и фталевого ангидрида в ацетоне или

$CHCl_3$ получают I, выход 98%, т. пл. 166°. Показано, что I в малых конц-иях усиливает рост корней пшеницы. М. К.

61500. **Нитрование 4-нитроантраниловой кислоты. Берти, Карбони, Да-Сеттимо** (La nitrazione dell'acido 4-nitroantranilico. Berti Giancarlo, Carboni Salvatore, Da Settimo Antonio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 12, 1632—1645 (итал.)

Нитрование 4-нитро-2-аминобензойной к-ты (I) приводит в зависимости от условий к 3,4-динитро-2-нитраминобензойной к-те (II) или 4-нитро-2,3-диазооксибензойной к-те (III). II превращается в III при действии HNO_2 или нагревании комплекса II с диоксаном в вакууме при 65° (2 часа) и затем при 80° до постоянного веса. Из III получены 4-нитро-3-оксибензойная (IV), 4-нитро-2,3-диоксибензойная (V), 4-нитро-2-иод-3-оксибензойная (VI) и 4-нитро-2-хлор-3-оксибензойная к-ты (VII). Строение VII, а следовательно, и II, подтверждено восстановлением до 2-хлор-3-окси-4-аминобензойной к-ты (VIII), диазотированием VIII и превращением в известную 2-хлор-3-оксибензойную к-ту кипячением со спиртом. Возможный механизм образования III из I: I → II ($+HNO_2$) → 5,6-$(NO_2)_2$-2-$(COOH)C_6H_2N_2$-ONO_2($-HNO_3$, $-HNO_2$) → III. К р-ру 1 *г* Iв 10 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют (30—40 мин., т-ра <—5°) 1 *мл* HNO_3 (*d* 1,48), обесцвеченной добавлением мочевины, выливают на лед, быстро фильтруют, осадок растворяют в эфире, выход II 0,3—0,4 *г*, т. пл. 86° (разл.; из хлф.). Комплекс II с 1 мол. диоксана, т. пл. 86° и затем ~150° (разл.). Аналогично II, применяя 0,8 *мл* HNO_3 и извлекая осадок, полученный при выливании на лед, эфиром до фильтрования получают 0,4—0,6 *г* III; моногидрат, т. пл. 176 (разл.; из сп.). III в р-ре Na_2CO_3 или соответственно в 50%-ной CH_3COOH сочетается с резорцином и α-нафтиламином. Кипячением (6—8 час.) р-ра 0,2 *г* III в 10 *мл* спирта получают IV, т. пл. 228—230° (из воды). Из 0,25 *г* III в 2 *мл* конц. H_2SO_4 + 2 *мл* воды и р-ра 2,6 *г* $CuSO_4$ в 4 *мл* воды получают 0,08 *г* V, т. пл. 208—210° (из воды). К р-ру 0,2 *г* III в 2 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют р-р 0,5 *г* KJ в воде, получают 0,19 *г* VI, т. пл. 205—207° (из воды). Из 1,5 *г* III в 35 *мл* конц. HCl (к-ты) и 1,5 *г* Cu_2Cl_2 получают 1,27 *г* VII, т. пл. 192—194° (из воды). К р-ру 1,2 *г* VII в 12 *мл* конц. HCl к-ты добавляют 2 *г* Sn, после пропускания H_2S фильтрат упаривают, добавлением CH_3COONa выделяют 0,7 *г* VIII, т. пл. 214—215° (из воды). Взвесь 0,2 *г* VIII в 3 *мл* конц. H_2SO_4 обрабатывают 0,13 *г* $NaNO_2$, получают 0,12 *г* 2-хлор-4,3-диазооксибензойную к-ту; моногидрат, т. пл. 139° (разл., из воды). Г. В.

61501. **Арилирование ненасыщенных систем свободными радикалами. II. Арилирование малеинимида солями диазония. Рондестведт, Вогл** (Arylation of unsaturated systems by free radicals. II. Arylation of maleimide by diazonium salts. Rondestvedt Christian S., Jr, Vogl O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2313—2315 (англ.)

С целью систематич. исследования области применения и механизма р-ции Меервейна изучено арилирование малеинимида (I) и его N-замещ. посредством *n*-$RC_6H_4N_2Cl$ (II) в водн. ацетоне в присутствии $CuCl_2$. При этом образуются α-арилмалеинимиды (III) с выходом 20—55%. Наименьший выход III получен при р-ции I с II (R = H). Вопреки ожиданию, в р-ции с I наиболее активны II (R = CH_3) и II (R = CH_3O), а не II с электрофильными заместителями. При р-ции I с II (R = CH_3, CH_3O или Br) помимо III, образуются α, α'-диарилмалеинимиды (IV). N-фенил,- N-этил- или N-изопропилмалеинимид (V) и N-изопропилцитраконимид (VI) реагируют с II аналогично I. Строение III подтверждено гидролизом 25%-ным NaOH (кипячение 4—6 час.) до арилмалеиновых к-т, которые затем превращены в соответствующие известные ангидриды кипячением (0,5 часа) с избытком $(CH_3CO)_2O$, или ИК-спектрами. 0,1 моля *n*-замещ. ароматич. амина в 30 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды диазотируют при 0—5° 30%-ным р-ром $NaNO_2$; р-р II прибавляют к смеси 0,1 моля I, ацетона + + CH_3COONa или $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (pH3), 0,015 моля $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ выдерживают 0,5 часа при 0—5°, нагревают до 35—40°, через 3 часа удаляют ацетон в вакууме. По этому способу получены следующие III (указаны арил, выход в %, т. пл. в °C (изр-рителя)): *n*-$NO_2C_6H_4$, 36, 212—213 (ацетон); *n*-BrC_6H_4, 47, 199—200 (эф.); *n*-ClC_6H_4, 37, 187—188 (эф.); C_6H_5, 21, 167—168 (CH_2Cl_2-петр. эф.); *n*-$CH_3C_6H_4$, 28, 186—187 (сп. или эф. -петр. эф.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 45, 189—190 (ацетон-петр. эф. или эф.); IV (арил, выход в %, т. пл. °C (р-ритель)) (образуются наряду с соответствующими III): *n*-BrC_6H_4, —, 210—212 (эф); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 36, 240—241 (ацетон). 2 моля II (R=CH_3O) и 1 моль I дают III (арил=*n*-$CH_3OC_6H_4$) с выходом 35%. Неочищ. продукт из 1,5 моля I (R = CH_3O) и 1 моля I гидролизуют, образовавшиеся ангидриды разделяют перегонкой — сублимацией, получают *n*-метоксифенилмалеиновый ангидрид, выход 45%, т. пл. 143—144°, т. кип. 150/0,1 *мм*, и ди-*n*-метоксифенилмалеиновый ангидрид, выход 6%, т. пл. 170—171°, т. кип. 175°/0,1 *мм*. Неочищ. продукт из 0,1 моля II (R = CH_3) и 0,05 моля I гидролизуют, нагревают 15 мин. при 150—160°, получают *n*-толилмалеиновый ангидрид, т. пл. 108—109°, т. кип. 140°/0,1 *мм* и 0,15 *г* ди-*n*-толилмалеинового ангидрида, т. пл. 167—169° (из CH_2Cl_2-петр. эф.), т. кип. 155°/0,1 *мм*. 0,1 моля II (R = Cl) и 0,1 моля VI получают N-изопропил-α-метил-*n*-хлорфенил-α'-хлорсукцинимид (VII), т. кип. 160—163°/0,1 *мм*. 5 *г* VII и 20 *мл* 2,6-лутидина кратковременно нагревают, растворяют в эфире, промывают разб. к-той, эфирный слой разгоняют, получают N-изопропил-α-*n*-хлорфенилцитраконимид, выход 56%, т. кип. 150—155°/0,1 *мм* (из эф.-петр. эф.). Аналогично из V получают N-изопропил-α-*n*-хлорфенилмалеинимид, выход 51%, т. кип. 135—140°/0,1 *мм*, т. пл. 102—104° (из эф.-петр. эф.). Получены также N-фенил-α-*n*-хлорфенилмалеинимид, выход 33%, т. пл. 153—154° (из сп.) и N-этил-α-*n*-хлорфенилмалеинимид, выход 27%, т. пл. 118—119° (из сп.). В-во из 0,05 моля хлористого 2-нафтилдиазония и 0,05 моля I, полученное обычным способом, гидролизуют 80 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, циклизуют при 160—170° и разгонкой выделяют 2-нафтилмалеиновый ангидрид, т. пл. 167—168°, т. кип. 160°/0,1 *мм*. Аналогично из хлористого 1-нафтилдиазония и I получен 1-нафтилмалеиновый ангидрид, т. кип. 165°/0,2 *мм*, т. пл. 116—117°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46792. Е. К.

61502. **Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила. 2. Исследование *бис*-азокрасителей— производных бифенила, флуорена, флуоренона, карбазола и фенантренхинона. Красовицкий Б. М., Перепелова Д. Г.**, Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 1, 71—75

Исследовано влияние структуры третьего кольца, образующегося при соединении мостиком 2,2'-положений бензидина (I) или дифенилина (II), на окраску и субстантивность дисазокрасителей, образующихся из таких конденсированных диаминов. Проведено определение и сравнение спектров поглощения и субстантивности красителей из 1,2-метилбензидина (III), 2,7-диаминофлуорена (IV), 2,7-диаминофлуоренона (V), 2,7-диаминокарбазола (VI), 2,7-диаминофенантренхинона (VII), II, и 2,5-диаминофлуорена (VIII); азосоставляющая — нафтол-1-сульфокислота-4 (IX) или Аш-кислота (X). Для красителей из X получены следующие резуль-

таты (указаны диазосоставляющая, $\lambda_{макс}$ (вода) ε, субстантивность в %: **I**, 580, 55470, 67; **III**, 560, 39000, 57; **IV**, 590, 47760, 55; **V**, 570, 40470, 55; **VI**, 595, 51220, 65; **VII**, 560, 37500, 42; **II**, 515,—, 12; **VIII**, 535, —, 50. Подтверждено, что субстантивность красителей, содержащих бифенильное ядро в конденсированных системах, связана с копланарным расположением бензольных колец. Для красителей из **IX** (указаны диазосоставляющая и $\lambda_{макс}$: **I**, 540; **II**, 505; **IV**, 550; **V**, 530; **VI**, 555; **VIII**, 520. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 4914. К. Х.

61503. 2,2′-диаминодифенил, 2-амино- и 4-аминодифениламин в продуктах бензидиновой перегруппировки. Вечержа, Петранек, Гаспарич (2,2′-Diaminodiphenyl, 2-amino- and 4-aminodiphenylamine in the products of benzidine rearrangement. Večeřa M., Petránek J., Gasparič J.), Chemisty and Industry, 1956, № 4, 99 (англ.)

Применением хроматографии на бумаге и чувствительных методов анализа установлено, что перегруппировка гидразобензола в бензидин сопровождается образованием не только дифенилина, но и изомерных 2,2′-диаминодифенила, 2-аминодифениламина и 4-аминодифениламина. Я. К.

61504. О кристаллических молекулярных соединениях 2,4-динитрофенилгидразина. Фридрих, Бернхауэр (Über kristallisierte Molekülverbindungen des 2,4-Dinitrophenylhydrazins. Friedrich Wilhelm, Bernhauer Konrad), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 814—822 (нем.)

При р-ции ароматич. основания (АО), 2,4-динитрофенилгидразина (I) и минер. к-ты (H_2SO_4 или HCl) образуются кристаллич. молекулярные соединения (МС) состава 1 моль АО: 1 моль **I** : 2 *экв* к-ты, кроме МС с хинолином (**II**) и изохинолином (**III**), состав которых выражается отношением 1 : 2 : 3. В разб. минер. к-тах МС диссоциируют на компоненты; водой они расщепляются с выделением **I** и образованием 1 *экв* к-ты и 1 моля соли АО. Дают МС только АО с NH_2-группой или гетероциклич. основания, конденсированные с ароматич. ядром. На образование и стойкость МС сильно влияют заместители. Некоторые АО образуют МС только с H_2SO_4, другие — только с HCl. При нагревании выше 100° МС с HCl быстро разлагаются. Получены следующие МС (приведены АО, выход МС с H_2SO_4 в %, его т. пл. в °C, выход МС с HCl в %): бензимидазол (**IV**), 28, 168—171, 82; 5- метил-**IV**, 20, 165—167, 91; 5,6-диметил-**IV**, 47, 180—186, 74,8; 2,5-диметил-**IV**, —,—, 75, 3; 5-метил-2-оксиметил-**IV**,—(очень мал), 155—170, 82; 5-хлор-6-метил-**IV**, 67, 154—164, 84; 2-амино-**IV**, 51,2,~175, 68,8; диимидазол-(4′,5′, 1,2, 4″, 5″, 4,5)-бензол, —, —, 0; нафт- (1′, 2′, 4,5)-имидазол, 80,2, ~222, 0; нафт-(2′,3′, 4,5)-имидазол, 73,3, 200—205, 0; 5-хлор-**IV**, 62, 169—172, 57; 5,6 -дихлор-**IV**, 47, 168—171, 0; 5-окси-**IV**, 70,2,~200 0; 5-метокси-**IV**, 75, ~170, 70; 5-нитро-**IV**, 56,1, 181—188, 0; **IV**-карбоновая-5 к-та, 80, ~190, 0; 4-метил-**IV**, 8, 185—200, 0; 2-метил-**IV**, 0,—, 64; 2-оксиметил-**IV**, 0, —, 74,7; 1,5,6-триметил-**IV**, 0,—, 64,6; анилин, 11,1, 195—200, 0; *о*-толуидин, 15,3, 170—175, 0; *м*-толуидин, 37,2, 170—175, 0; *п*-толуидин, 47,8, 195—198, 50; 3,4-диметиланилин, 52, 173—175, 81; α-нафтиламин, 78, 180—184, 0; β-нафтиламин, 82,165—170, 0; дифениламин, 3, —, 0; DL-триптофан, 40, 145—155, 0; L-(—)-триптофан, —, 167—170, 0; триптамин, 65,6,—, 0; **II**, 41,~167, 48,2; 8-окси-**II**, 31,~160, 86; **III**, 37, 163—169, 60. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 35867. А. Б.

61505. Дитиоглицерины и их S-бензильные производные. Дойл, Нейлер (The dithioglycerols and their S-benzyl derivatives. Doyle F. P., Nayler J. H. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 714 (англ.)

Взаимодействием 2,3-дибромпропанола-1 (**I**) с C_6H_5-CH_2S — Na (**II**) в холодном спирте вследствие перегруппировки получен 1,3-*бис*-бензилтиопропанол-2 (**III**), выход 54%, т. пл. 55—57° (из CH_3OH); α-нафтилуретан, т. пл. 83—84°. Строение **III** подтверждено независимым синтезом: 1,3-*бис*-бензилтиопропанон-2, [(*п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 94° (из CH_3OH)], полученный из $(CH_2Cl)_2CO$ (Fromm E. и др. Ber., 1928, **61**, 1356), восстановлен действием Al $(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ в *изо*-C_3H_7OH в **III**, выход 28%. Перегруппировка протекает, вероятно, с промежуточным образованием окиси. Возможно, что 2,3-димеркаптопропанол-1 (**IV**), получаемый из **I** и NaSH, содержит значительные кол-ва более токсичного 1,3-димеркаптопропанола-2 (**V**). Чистый **IV** синтезирован из алилбензилового эфира (**VI**). Присоединением Br_2 к **VI** в $CHCl_3$ получен 2,3-дибромпропилбензиловый эфир (**VII**), выход 76%, т. кип. 106—113°/ 0,3 *мм*. При р-ции **VII** с 2 *экв* **II** в спирте (~20°) образуется 2,3-дибензилтиопропилбензиловый эфир, восстановленный действием Na в жидком NH_3 в **IV**, выход 24%. **IV** очищен конденсацией с C_6H_5CHO с образованием 4-оксиметил-2-фенилдитиана-1,3, восстановленного действием Na и спирта в жидком NH_3, т. кип. очищ. **IV** 60°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5735. **IV**, содержащий 10% **III**, может быть очищен через бензилиденовое производное. Р. О.

61506. Новый способ получения арилизотиоцианатов. Бакстер, Саймерман-Крейг, Мойл, Уайт (A new method of preparation of aryl isothiocyanates. Baxter J. N., Cymerman-Craig J., Moyle M., White R. A.), J. Chem. Soc., 1956, March, 659—665 (англ.)

$ArNHCSNH_2$ (**Iа—ж**)(здесь и далее **а** Ar= 4-дифенилил; **б** Ar = α-нафтил; **в** Ar = β-нафтил; **г** Ar = о-ClC_6H_4; **д** Ar = *п*-BrC_6H_4; **е** Ar = C_6H_5; **ж** Ar = 9-фенантрил; **и** Ar = 1-пиренил) в р-рителе при 150° расщепляются по схеме А: **I** → Ar NCS (**II**) + NH_3. На примерах получения **IIа — б** из **I а — б** установлено, что при вакуум-перегонке без р-рителя р-ция не протекает. **IIа** образуется из **Iа** лучше всего в C_6H_5Cl (**III**). Изучение механизма р-ции на основании определения скорости выделения NH_3 при 150° в **III** в случае получения **IIб** показало, что р-ция не протекает через промежуточные стадии; через 8 час. выделено 86% **IIб** и смесь равных частей **Iб** и ди-α-нафтилтиомочевины (**IVб**); через 14 час. получено 86% **IIб** и чистая **IV**. Сделаны выводы, что одновременно протекают р-ции 1-го порядка (по схеме А и **I** → $ArNH_2 \cdot HSCN$) (**V**), за которыми следуют быстрые процессы **V** + NH_3 → $ArNH_2$ + NH_4SCN и $ArNH_2$ + **II** → **IV**. 16,16 *г* **Iб** в 180 *мл* **III** или ксилола нагревают 8 час. при 150°, **III** отгоняют в вакууме, из остатка экстрагируют гексаном (4 × 30 *мл*) **IIб** в остатке **Iб** и **IVб**. Аналогично получены другие **II** (указаны в-во, продолжительность р-ций в час., выход в %, т. пл. в °C): **IIа**, 6, 49, 63,5—64,5, т. кип. 340°; **IIв**, 10, 70, 61—62; **IIг**, 8, 46,5, т. кип. 91°/1,5 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,6604; **IIд**, 8, 73, 60—61; **IIе**, 8, 44, —, 110—112/20 *мм*; **IIж**, 10, 73, 102,5—103; **IIи**, 10, 73, 125—125,5° (из хлф.). **Iа** получен нагреванием хлористого 4-дифенилиламмония с NH_4-SCN 4 часа, выход 84,5°, т. пл. 190°. При действии эфир. р-ра HSCN на 4-аминодифенил (**VI**) получен 4-дифенилиламмонийтиоцианат (**VII** — основание), выход 83%, т. пл. 155—156° (из этилацетата). Нагреванием **IV а** и CH_3J в спирте получен иодистый N-4-дифенилил-S-метилтиуроний, выход 89%, т. пл. 203—205° (из сп.-эф.); основание, т. пл. 161—161,5° (разл., из разб. NH_4OH). К 17 *г* **VI**, 10 *мл* CS_2 и 30 *мл* спирта прибавляют 15 *мл* р-ра NH_4OH (*d* 0,88),отделяют NH_4-соль 4-дифенилилдитиокарбаминовой к-ты, т. пл. 105—106°

(разл.). Нагревают 7,5 часа смесь 9,86 *г* хлористого **VII**, 4,4 *г* дициандиамида и 100 *мл* спирта, получено 9,3 *г* хлоргидрата N-4-дифенилилдигуанида, т. пл. 236,5—237° (из водн. сп.); при нагревании бензолсульфоната последнего образуется бензолсульфонат N-4-дифенилилгуанидина, т. пл. 170—171°. Нагревают **IV а** с $(CH_3CO)_2O$, избыток последнего отгоняют, из остатка экстрагируют петр. эфиром N,N-диацетил-4-аминодифенил, выход 82%, т. пл. 118,5—119° (при р-ции с **VI** количественно превращается в 4-ацетамидодифенил, т. пл. 169°), остаток представляет собой N, N′-диацетил-N. N′-*бис*-4-дифенилилмочевину, т. пл. 148,5—149°. Из **Iб** и CH_3J в спирте получен иодистый S-метил-N-α-нафтилтиуроний, т. пл. 182—183°, изотиомочевинное производное (обработка соли Na_2CO_3 при 0°), т. пл. 88—89° (из хлф.-петр. эф.). При р-ции последнего с **IIб** в эфире образуется 2-метил-1,5-ди-α-нафтил-2-изодитиобиурет (**VIII**), выход 65%, т. пл. 138—138,5°. В нагретую смесь 10 *г* **VIII**, 10 *г* Na_2S в 400 *мл* спирта и 20 *мл* воды пропускают 1 час H_2S и выделяют 1,5-*бис*-α-нафтилдитиобиурет, выход 54%, т. пл. 220—221° (из хлф.); ср. предварительное сообщение РЖХим, 1955, 3731. Я. К.

61507. Синтезы в ряду ароматических производных тиомочевины. Муравьева К. М., Сычева Т. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 898—903

Взаимодействием RCONCS с $R'NH_2$ синтезирован ряд в-в типа RCONHCSNHR′ (**I**) для испытаний их противотуберкулезной активности по сравнению с $(n = C_2H_5OC_6H_4NH)_2CS$ (**II**). К р-ру 5,9 *г* *n*-фенетидина (**III**) в 25 *мл* C_6H_6 прибавляют за 20 мин. р-р 7 *г* C_6H_5CONCO в 25 *мл* C_6H_6 и отделяют **I** ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4OC_2H_5$-*n*), выход 89%, т. пл. 147—148° (из сп.). Аналогично получены следующие **I** (перечисляются R, R′, продолжительность нагревания в мин., выход в %, т. пл. в °С): *n*-$NO_2C_6H_4$, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 90, 88,7, 167—168,5; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 120, 80, 181—182 (из CH_3COOH и из сп.); *n*-$NO_2C_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, 60, 90, 162—163; *n*-$NO_2C_6H_4$, *n*-$NO_2C_6H_4$, 60, 90, 187—189 (из CH_3COOH и из сп.). Выходы **I** повышаются, если при р-ции хлорангидрида к-ты с $Pb(SCN)_2$ не выделять RCONCS. Получен *n*-$NO_2C_6H_4CONCS$, т. кип. 187—188°/10 *мм*, т. пл. 90—92°, и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CONCS$, т. пл. 58—65°. Восстановлением **I**, содержащих NO_2-группу, H_2 в присутствии скелетного Ni в спирте при ~20° получены соответствующие амины и после р-ции с $(CH_3CO)_2O$ — их ацетильные производные. Синтезированы следующие **I** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °С); *n*-$NH_2C_6H_4$, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 60, 182—183 (из сп.); *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 85, 190—190,5; *n*-$NH_2C_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, 95, 191—193 (из сп.); *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, 80, 202,5—203,5 (из 50%-ной CH_3COOH): *n*-$NH_2C_6H_4$, *n*-$NH_2C_6H_4$ (дихлоргидрат),—, > 300° (разл.). Изучен способ получения **II** р-цией эквимолярных кол-в **III** и $SC(NH_2)_2$: при 140° образуется *n*-$C_2H_5OC_6H_4NHCSNH_2$, выход ~30%, при 180—210° и избытке **III** образуется **II**, выход ~45%. Я. К.

61508. Действие HBr на ангидриды сульфокислот; получение диарилдисульфидов и арилсульфобромидов. Лукашевич В. О., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 627—630

Взаимодействие ангидридов сульфокислот (АС) с HBr в лед. CH_3COOH приводит к образованию соответствующих диарилдисульфидов (ДС) и протекает по следующей схеме: $(RSO_2)_2O + HBr \rightarrow RSO_2Br$(СБ) $+ RSO_3H$; $2RSO_2Br + 8HBr \rightleftarrows RSSR + 10Br + 4H_2O$. При связывании Br (фенолом) удается получить АС. Напротив, применяя CH_3COONa для удаления HBr, можно исключить образование ДС и с выходом 80—85% получить СБ. ДС могут быть также получены при действии р-ра HBr в лед. CH_3COOH на сульфохлориды (СХ). Это позволяет в присутствии фенола получать легко бромирующиеся ДС, $R = C_6H_5$ и нафтил-2 (в отсутствие фенола образуются ДС $R = 4\text{-}BrC_6H_4$ и R = 1-бромнафтил-2), а также нитро- и полигалоидпроизводные ДС. Кроме того, СХ (в отсутствие фенола) могут быть превращены в соответствующие СБ. При нагревании 30 мин. АС с лед. CH_3COOH при 70—80° происходит переангидризация, нагревание АС с р-ром HCl в CH_3COOH приводит к образованию СХ (15—20 мин., 70—80°, выход 50%). 0,0035 моля АС вносят в р-р 0,0175 моля HBr в 15 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 20—30 мин. при 70—75°, по охлаждении отфильтровывают ДС, промывают 85% CH_3COOH; из фильтрата при разбавлении водой получают СБ. Приведенные ниже результаты относятся к состоянию установившегося равновесия (перечисляются R в АС, выход ДС и СБ в %): 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 15,2, 78,4; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 71,2, 17,0; 2,3,5,6-Cl_4C_6H, 85,6;—; 4-BrC_6H_4, 14,1, 74,2; 2,5—$Br_2C_6H_3$, 57,8, 27,1; 4-JC_6H_4, 53,0, 36,5. Добавляя по окончании р-ции в охлаж. смесь 0,02 моля CH_3COONa, получают СБ с выходом 80—85% (выделяют при разбавлении водой); в тех же условиях в присутствии фенола (0,5 *г*) получены ДС с выходом 85—90%. 0,01 моля СХ нагревают с р-ром 0,06 моля HBr и 0,011 моля фенола в 50 *мл* лед. CH_3COOH при 55—60°, 20—30 час., по охлаждении при разбавлении водой получают ДС; для получения СБ проводят р-цию в отсутствие фенола, по окончании нагревают до растворения ДС, быстро охлаждают до 20°, в течение нескольких минут добавляют 0,03 моля CH_3COONa, встряхивают 15—30 мин. до обесцвечивания, отделяют NaBr и разбавляют водой (перечисляются R в СХ, выход ДС в%, т. пл. в °С, выход СБ в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 80, 60—61, 77,3, жидкий; 4-$CH_3C_6H_4$, 84,5, 44,5—45,5, 77,2, 95—96; 4-ClC_6H_4, 87,6, 71—72, 80,2, 55,5—56,5; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 94,3, 81,5—82, 87,0, 73—74; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 94,8, 146,5—147,5, 83,4, 84,5—85,3; 2,3,5,6-Cl_4C_6H, 95,6, 138—139, —, —; Cl_5C_6, 98,0 235—237, —, —; 4-BrC_6H_4, 94,6, 93, 54—94, 86,5, 76—77; 2,5-$Br_2C_6H_3$, 93,8, 112—113, 86,4, 114—115; 4-JC_6H_4, 92,7, 124,5—125,5, 79,0, 97—98; 2,5-$J_2C_6H_3$, 92,9, 157,5—158,5, 77,0, 125; 3-(NO_2)-C_6H_4, 90,0, 82—82,5, 78,0, 66,5—67,5; 4,5-$CH_3(NO_2)C_6H_3$, 93,5, 86—86,7, 82,2, жидкий; 2,5-$Cl(NO_2)C_6H_3$, 93,0, 143—143,5, 87,6, 91,5—92,5; 4,5-$Cl(NO_2)C_6H_3$, 90,0, 116—117, 80,6, 59—60, нафтил-2, 83,0, 140—141, 75,0, 96—97. Л. К.

61509. Исследование в области алкансульфокислот. XIII. О свойствах N-ариламидов алкансульфокислот. Косцова А. Г., Пряхина Э. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2497—2503

Изучено солеобразование, алкилирование солей, ацилирование и хлорирование $C_2H_5SO_2NHC_6H_5$ (**I**). При метилировании как **I** так и его Na- и Ag-солей образуется $C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_5$ (**II**). $C_2H_5SO_2Cl$ (**III**) в отличие от CH_3COCl и C_6H_5COCl (**IV**) реагирует с **I** только в щел. среде. Р-ция с **IV** при >200° приводит к образованию $C_6H_5CONHC_6H_5$ и **III**. При хлорировании **I** вместо N-хлорамида образуется, повидимому, этилдихлорбензол (**V**). К р-ру 2 *г* **I** в 10 *мл* эфира прибавляют 0,125 *г* Na, получают 1 *г* Na-соли **I**, которая реагирует с водн. р-ром $AgNO_3$ с образованием Ag-соли **I**. К 2 *г* Ag- или Na-соли **I** прибавляют избыток CH_3J, после обычной обработки получают 1 *г* **II**, т. пл. 64—65°. 0,37 *г* **I** нагревают 3 часа на водяной бане с 0,18 *мл* CH_3COCl, выход $C_2H_5SO_2N(COCH_3)C_6H_5$ 0,11 *г*, т. пл. 108—109° (из водн. сп.). 0,37 *г* **I** и 0,3 *мл* **IV** в пиридине нагревают 2 часа на масляной бане до 110—120°, после отгонки пиридина в вакууме получают 0,25 *г* $C_2H_5SO_2N(COC_6H_5)C_6H_5$, т. пл. 119—120° (из водн. сп.). Это же в-во получено из Na-соли **I** и **IV**. К р-ру 0,55 *г* **I** в 8%-ном NaOH прибавляют 0,38 *г* **III**, смесь нагревают 5 час. на водяной бане и получают 0,21 *г* $C_2H_5SO_2N(SO_2C_2H_5)C_6H_5$, т. пл. 129—130° (из водн. сп.).

В взвесь 4 *г* **I** в 100 *мл* воды при 0—2° пропускают 3 часа энергичную струю Cl_2, экстрагируют эфиром 3 *г* **V**, т. кип. 40—60°/5 *мм*, n^{20} *D* 1,46, d_4^{20} 1,0268. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 13967. В. С.

61510. Некоторые N-алкилпроизводные сахарина. Р и д, Р а й с, Г р о г а н (Some N-alkylsaccharin derivatives. R e i d E. E m m e t, R i c e L e o n a r d M., G r o g a n C h a r l e s H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5628—5630 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1954, 46290) конденсацией сахарина (**I**) и RBr (**II**) в диметилформамиде (**III**) синтезированы N-алкил-**I** $O_2SC_6H_4CONR$ (**IV**), где $R = CH_3(CH_2)_n$, n = 12—19 (**IVa**), $R = (CH_2)_n\cdot CN$, n=1—5 (**IVб**), $R=(CH_2)_nOH$, n=2—3 (**IVв**). При замене **II** на α, ω-дигалоидопроизводные получены полиметиленбис-**I** (**V**), у которых дирадикал между 2 атомами N равен $(CH_2)_n$, n=1—10,18 (**Va**), $(CH_2)_n O(CH_2)_n$, n=1—4 (**Vб**), $CH_2C_6H_4CH_2$ (**Vв**), $(CH_2)_2OCH_2O(CH_2)_2$ (**V г**), $(CH_2)_2S(CH_2)_2$ (**Vд**). Гидролиз **IV** приводит к *o*-$C_6H_4(COOH)$ SO_2NHR (**VI**). **IV** могут применяться для идентификации **II**. Зависимость т-ры плавления **IV** от их состава (приведен график) может быть использована для идентификации **IV**. **II** (1 *мл* жидкого или 100—200 *мг* твердого) добавляют к теплому р-ру 2 *г* Na-соли **I** в 5 *мл* **III**, нагревают 0,5 часа при 130°, выливают в воду и отделяют **IV**, выход колич. Для выделения **IVв** после конца р-ции **III** отгоняют в вакууме и остаток экстрагируют CH_3OH. Получены следующие **IV** (указаны n для данного R, т. пл. в °C (из этилацетата или CH_3OH): **IVa**, 12, 44, 8; 13, 60; 14, 53,5; 15, 67; 16, 60,5; 17, 73; 18, 65; 19, 76,5; **IVб**, 1, 144; 2, 148; 3, 105; 4, 98; 5, 50; **IVв**, 2, 108; 3, 74). Аналогично из 1 *г* или 1 *мл* дигалоидпроизводного и 5 *г* Na-соли **I** в 10 *мл* **III** получены **V**; вместе с **Va** могут быть выделены промежуточные ω-бромалкил-**I**, легко отделяемые от **Va** растворением в спирте. Перечисляются **Va** [указаны значения n, т. пл. в °C (из бзл. для n-1—5, для остальных — из этилацетата)]: 1, >300; 2, 259; 3, 218; 4, 208; 5, 145,5; 6, 183; 7,131; 8, 178; 9, 111; 10, 112; 18, 90]. 10 *г* 4,4'-дихлордибутилового эфира добавляют к р-ру 30 *г* Na-соли **I** и 1 *г* KJ в 55 *мл* **III** и обрабатывают как обычно, выход **Vб** (n=4) 90%. **Vд** получен из β, β'-дихлордиэтилсульфида. Получены следующие **V**, указаны n и т. пл. в °C (из этилацетата): **Vб**, 1, 219; 2, 185; 3, 119; 4, 95; **Vв**, >310; **Vг**, 67; **Vд**, 91 (из диоксана). Р-р **IV** в избытке р-ра NaOH в спирте оставляют на ночь и упаривают досуха, остаток растворяют в воде, подкисляют HCl (к-той) и отделяют **VI** [указан R и т. пл. в °C (из этилацетата-петр. эф.)]: C_2H_5, 119; C_6H_{13}, 109; C_8H_{17}, 110. И. Л.

61511. Вещества с возможной фармакологической активностью. Часть I. Ацильные производные 1-амино-3-фенилиндана. Ф и л п о т т, Б а р л т р о п (Compounds of potential pharmacological interest. Part I. Acyl derivatives of 1-amino-3-phenylindane. P h i l p o t t P. G., B a r l t r o p J. A.), J. Chem. Soc., 1956, March, 691—698 (англ.)

β-Циан-β, β-дифенилпропионовая к-та (**I**) превращена в 3-циан-3-фенилинданон-1 (**II**), оксим (**III**) которого восстановлен в 1-амино-3-циан-3-фенилиндан (**IV**), из последнего получен с плохим выходом 1-диметиламино-3-циан-3-фенилиндан (**V**) (α-изомер). Из α, γ-дифенилбутиронитрила (**VI**) бромированием с последующей циклизацией получен 1-циан-1-фенилиндан (**VII**), образцы которого, в зависимости от условий циклизации, после бромирования и действия $(CH_3)_2NH$ превращаются либо в γ-**V** (**VIII**), либо в смесь **V** и **VIII**. При гидролизе **V** выделены этиловый эфир 1-диметиламино-3-фенил-3-карбоновой к-ты (**IX**; **X** — к-та) и **X**, тогда как из **VIII** получено лишь немного амида **X** (**XI**). При действии C_2H_5Li на **V** отщепляется CN-группа и образуется 1-диметиламино-3-фенилиндан (**XII**). Аналогично, из **III** и C_2H_5MgJ получен 1,2-имино-3-фенилиндан (**XIII**). В другом опыте из $HOOCC(C_6H_5)_2$ $CH_2COOC_2H_5$ (**XIV**) действием $SOCl_2$ и затем $(CH_3)_2Cd$ получен $CH_3COC\cdot$ $\cdot(C_6H_5)_2CH_2$ $COOC_2H_5$ (**XV**), но осуществить циклизацию его в 3-ацетил-3-фенилинданон-1 не удалось. Хлоргидрат **IX** обладает обезболивающими свойствами. К р-ру 3,45 *г* Na в жидком NH_3 в присутствии следов $Fe(NO_3)_3$ прибавлен эфирный р-р 29,1 *г* дифенилацетонитрила и затем при —78° 25,5 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$; после кипячения 30 мин. со спирт. р-ром KOH выделено 27 *г* **I**, т. пл. 178° (из сп.). Из хлорангидрида **I** (из 12 *г* **I** и $SOCl_2$) в 40 *мл* тетрахлорэтана и 12,8 *г* $AlCl_3$ получен **II**, выход 79,4%, т. кип. 150—155°/0,1 *мм*, т. пл. 81° (из сп.); **III**, т. пл. 176,5° (из водн. сп.). Р-р 1 *г* **III** в 50 *мл* CH_3OH и 4 *мл* 20%-ной CH_3COOH обработаны 50 *г* 3,5%-ной HgNa (1 час) при добавлении CH_3COOH; выделен хлоргидрат **IV**, выход 55%; пикрат, т. пл. 220° (разл.; из сп.). При кипячении 5 мин. смеси 1,2 *г* **IV**, 5 *мл* HCOOH и 1 *мл* 40%-ного формалина с последующей обработкой разб. HCl получен хлоргидрат **V**, т. пл. 215—217° (из *трет*-C_4H_9OH); пикрат, т. пл. 223° (разл.; из сп.). Аналогично **I**, из 30 *г* $C_6H_5CH_2CN$, р-ра 6 *г* Na в жидком NH_3 и 48,2 *г* фенилэтилбромида получен **VI**, выход 71,4 %, т. кип. 132°/0,16 *мм*. Р-р, полученный бромированием **VI** в тетрахлорэтане, обработан 1 молем $SnCl_4$ (3 часа, 80°); образовался **VII**, выход 75,3%, т. кип. 122°/0,2 *мм*. Смесь 8,5 *г* **VII** и 1,95 *мл* Br_2 в CCl_4 кипятили 4—6 час.; после удаления р-рителя остаток растворен в диоксане и обработан 2,5 *г* $(CH_3)_2$ NH, обычным путем выделен хлоргидрат **VIII**, т. пл. 221°; пикрат, т. пл. 184° (из сп.). Если для циклизации бромпроизводного **VI** применять $AlCl_3$ или $FeCl_3$, образуется **VII**, который в обычных условиях дает смеси **V** и **VIII**, а в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ — только **VIII**. Р-р 2 *г* смеси **V** и **VIII** в 25 *мл* спирта насыщен при 0° HCl (газом), жидкость нагревали (24 часа, 125°); выделены: **IX**; хлоргидрат, т. пл. 205° (из этилацетата-сп.); пикрат, т. пл. 193—194°; **X**; пикрат, т. пл. 198° (из сп.). Аналогично из **VIII** (17 час., 140°) получен **XI**; хлоргидрат, т. пл. 194—195°; пикрат, т. пл. 186° (из сп.). К эфирному р-ру C_2H_5Li (из 0,78 *г* Li и 6,1 *г* C_2H_5Br) прибавлен эфирный р-р 2,62 *г* смеси **V** и **VIII**; после кипячения 17 час. и разложения льдом выделен хлоргидрат **XII**, т. пл. 181° (из сп.-этилацетата-эф.). К р-ру C_2H_5MgJ (из 5 *г* C_2H_5J) в толуоле при 130—140° прибавлен р-р 1 *г* **III** в 10 *мл* толуола и через 20—30 мин. после обычной обработки получен **XIII** в виде пикрата, т. пл. 202—203° (разл.; из сп.). Из 7,45 *г* **XIV** действием $SOCl_2$ получен хлорангидрид, обработанный эфирным р-ром $(CH_3)_2Cd$ (из 1,15 *г* Mg, CH_3Cl и 5 *г* $CdCl_2$ в эф.); после кипячения 4 часа и обычной обработки выделен **XV**, выход 33,8 %, т. кип. 143—145°/0,07 *мм*. В более жестких условиях (в толуоле, 3 часа, кипячение) образуется γ-окси-γ-метил α, α-дифенилвалериановая к-та, т. пл. 202—203° (из сп.). Из хлорангидрида **XIV** через соответствующий диазокетон, восстановленный 55%-ной HJ, получен гидрат **XV**, т. пл. 97° (из водн. CH_3OH). А. Б.

61512. Алкилтетралины. Часть I. Четыре этилтетралина. С т е й в л и, С м и т (Alkyltetralins. Part I. The four ethyltetralins. S t a v e l e y C. M., S m i t h J. C.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 386, 55—61 (англ.)

Разными способами синтезированы все четыре возможных 1, 2, 5 и 6-этилтетралина (**Ia — г**) и изучены их физ.-хим. свойства, включая УФ- и ИК-спектры. Из α-тетралона (**II**) через 1-этил-3,4-дигидронафталин (**III**) получен **Ia**. $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ (**IV**) превращен в этил-β-фенилэтилмалоновую к-ту (**V**) и затем в 2-этил-4-фенилмасляную к-ту (**VI**), из которой через 2-этилтетралон-1 (**VII**) синтезирован **Iб**. Исходя из

5-аминотетралина (VIII) через 5-бромтетралин (IX), 5-β-оксиэтилтетралин (X) и 5-β-иодэтилтетралин (XI) осуществлен синтез Iв. Восстановлением 6-ацетилтетралина (XII) получен Iг. Окислением CrO_3 при $<15°$ тетралин (XIII) превращен в II, т. пл. 7,8—8,0°, $n^{20}D$ 1,5691. К р-ру C_2H_5MgBr (из 1,13 моля C_2H_5Br) прибавлен эфир. р-р 1 моля I и после обычной обработки и дегидратации в присутствии J_2 выделен III, выход 87%, т. кип. 115—120°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5700. Р-р 21,5 *г* III в 50 *мл* спирта прогидрирован (10 *г* Ni, 48 *атм* H_2, 1 час, 70°); после очистки продукта взбалтыванием с разб. $KMnO_4$ и обработкой Na (30 мин., 160—170°) получен Ia, т. кип. 239,4°, $n^{20}D$ 1,5319, $n^{25}D$ 1,5298, d_4^{20} 0,9542. Из 1 моля IV, 1 моля Na в C_6H_6 и 1 моля β-фенилэтилбромида (4 часа, кипячение) образовался диэтиловый эфир V, выход 50%, т. кип. 178—182°/12,5 *мм*, который омылен действием KOH в водн. спирте (4 часа, кипячение) в V, выход 78%, т. пл. 127,5° (из бзл.). Декарбоксилированием (160°) V превращена в VI, выход 87—95%, т. кип. 176°/10 *мм*, т. пл. 11,5°, $n^{20}D$ 1,5070; амид, т. пл. 104,5° (из воды). К р-ру 0,1 моля хлорангидрида VI в 88 *мл* CS_2 при 0° прибавлено 0,11 моля $AlCl_3$; после нагревания (15 мин., 100°) и обычной обработки получен VII, выход 94%, т. кип. 138—145°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5410; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185—186° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 202—203° (из целлосольва). К р-ру 55 *г* KOH в смеси 400 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ и 3 *мл* воды прибавлено 66 *г* семикарбазона VII и смесь нагревали; получено 80,5% Iб; после перегонки (т. кип. 100,9°/0,17 *мм*), кристаллизацией из ацетона при —60° и обработкой Na (160°), т. кип. 242,6° т. пл. 48,38° (при растирании образуется другая форма, т. пл. 42,75°), $n^{20}D$ 1,5252, $n^{25}D$ 1,5231, d_4^{20} 0,9420. К р-ру 0,52 моля VIII в 100 *мл* воды и 1,8 моля 48%-ной HBr при —5 и —10° прибавлен р-р 0,54 моля $NaNO_2$ и диазораствор вылит в р-р Cu_2Br_2 (из 100 *г* $CuSO_4$) в HBr (к-те) получен IX, выход 43%, т. кип. 124—126,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5816. Из 0,17 моля IX в 150 *мл* эфира и 0,177 моля Mg с последующим добавлением 0,57 моля $(CH_2)_2O$ в 75 *мл* эфира (15 час., 20° и 1 час, кипячение) образовался X, выход 60%, т. кип. 150—161°/9 *мм*, т. пл. 53,5° (из петр. эф. при —18°), $n^{20}D$ 1,5630; 3,5-динитробензоат, т. пл. 128,5° (из сп.); фенилуретан, т. пл. 87° (из петр. эф.); α-нафтилуретан, т. пл. 124,5° (из бзн.). При нагревании 1 моля X, 0,4 моля красного P и 1,5 моля J_2 (4 часа, 140—150°) получен XI, выход 95—98%, т. кип. 148—150°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,612. К кипящему р-ру 41,5 *г* XI в 275 *мл* лед. CH_3COOH за 1,5 часа прибавлено 82 *г* Zn-пыли; выделено 97% Iв, который очищен как Iб, т. кип. 248°, 118/16 *мм*, т. пл. —44,7°, $n^{20}D$ 1,5399, $n^{25}D$ 1,5379, d_4^{20} 0,9628. Смесь 1 моля XIII и 1,32 моля CH_3COCl прибавили за 2 часа при 0° к смеси 1,13 моля $AlCl_3$ и CS_2; обычным путем выделен XII, выход 79%, т. кип. 150°/9 *мм*, т. пл. —12,1° (из петр. эф. при —78°), $n^{20}D$ 1,5614. Смесь 110 *г* XII, 138 *г* KOH, 100 *мл* 90%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 500 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ кипятили 45 мин.; выделено 96% Iг, т. кип. 246,5°, 103,5°/9 *мм*, т. пл. —60 и—54°, $n^{20}D$ 1,5322, $n^{25}D$ 1,5300, d_4^{20} 0,9460. А. Б.

61513. Превращения продукта реакции по Штоббе из 4,4'-диметоксибензофенона. Клемм, Линд (Transformations of the Stobbe product from 4,4'-dimethoxybenzophenone. Klemm L. H., Lind C. Douglas), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 258—259 (англ.)

Синтезированы $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C{=}C(COOR)CH_2COOH$ (I R = $(CH_3)_3C$; II R=H) и 1-(n-$CH_3OC_6H_4$)-2-COOR-4-OR'-6-CH_3O-нафталины (III), исходя из I, полученного Штоббе из $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CO$. 25 *г* I гидролизуют нагреванием до 150° (6—7 час.) с 70 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 100 *мл* воды и 150 *мл* спирта, после охлаждения выливают в воду, подкисляют, извлекают эфиром II, выход 87%, т. пл. 158—158,5° (из CH_3OH). При гидрировании 5 *г* II в 75 *мл* лед. CH_3COOH над 0,17 *г* 30%-ного Pd/C (2,5 часа, 80°, 3,7 *ат* H_2) образуется 3-карбокси-4,4-ди-(4-метоксифенил)-масляная к-та, выход колич., т. пл. 154—155° (из CH_3COOH). Восстановить II при помощи Na в спирте или Na-Hg или же электролизом не удалось. 10 *г* I кипятят 6 час. с 1 *г* CH_3COONa и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме, из остатка получают III (R = $(CH_3)_3C$, R'= CH_3CO), выход 24%, т. пл. 151,5—152° (из CH_3OH); 2 *г* последнего кипятят 15 мин. с 20 *мл* 10%-ного NaOH и 20 *мл* спирта, упаривают до 10 *мл*, добавляют 20 *мл* воды, подкисляют, получают III (R = $(CH_3)_3C$, R'= H), выход 89%, т. пл. 192—193° (из CH_3OH), гидролиз которого (в описанных для I условиях) ведет к III (R = R'= H), выход 94%, т. пл. 219—220° (из 50%-ного CH_3OH). Сняты УФ-спектры полученных соединений. Т. А.

61514. Синтезы с α- и β-нафтальдегидами и β-окси-α-нафтальдегидом. Иванов, Челибонова (Синтези с α- и β-нафталдехиди и β-окси α-нафталдехид. Иванов Ив., Челибонова Х.), Науч. тр. Висш. ветеринарномед. ин-та, 1954/1955, 3, 213—221 (болг.; рез. русс.)

α-Нафтальдегид (I), β-нафтальдегид (II) и β-окси-α-нафтальдегид (III) реагируют с хлоральгидратом (IV) и NH_3, аналогично другим ароматич. альдегидам (Спасов Ал., Иванов Ив., Год. на Софийския ун-т, 1941—1942, XXXXIII, 2) с образованием ArCH=NCH(OH)CCl_3; Ar = α-нафтил (V), Ar=β-нафтил (VI) и Ar = β-окси-α-нафтил (VII). Смесь 0,01 моля I, 0,01 моля IV и 6 *мл* C_6H_6 нагревают до растворения IV, охлаждают и при перемешивании постепенно прибавляют 2 *мл* 25%-ного NH_3, выход V 90%, т. пл. 135—136° (из бзл.). Аналогичным образом получен VI, выход 90%, т. пл. 175—176° (из бзл.), и VII, т. пл. 159—160° (из бзл.). Нагреванием 0,01 моля VII и 6 *г* $(CH_3CO)_2O$ (VIII) (2 часа, 50—60°) получен ацетат VII (с CH (OH)-группой), т. пл. 189—190° (из сп.), строение которого доказано встречным синтезом из β-ацетокси α-нафтальдегида и хлоральаммиака в безводн. эфире. Из 0,01 моля V, 0,04 моля безводн. Na_2CO_3 в 25 *г* эфира и 0,02 моля CH_3COCl в 5 *г* эфира получают ацетат V, выход 0,8—1 *г*, т. пл. 175—176° (из сп.), который при размешивании с 0,5 *г* VIII в 15 *мл* эфира и 0,2 *г* воды переходит в α-нафтилидендиацетамид (IX), т. пл. 249—250° (из сп.), а с ангидридом фталевой к-ты (X) дает смешанный арилидендиациламид, т. пл. 188—189° (из сп.). Аналогично из 0,01 моля V и 0,02 моля C_6H_5COCl синтезирован бензоат V, т. пл. 174—175° (из сп.), который с X также дает смешанный арилидендиациламид, т. пл. 181—182° (из сп.). IX получается и при воздействии VIII на V. Х. Г.

61515. Стереохимические исследования. I. Синтез и расщепление α-(2-нафтил)-пропионовой кислоты. Шёберг (Stereochemical studies. I. On the synthesis and resolution of α-(2-naphtyl)- propionic acid. Sjöberg Berndt), Arkiv kemi, 1956, 9, № 4, 295—298 (англ.)

Получена рацемич. α-(2-нафтил)-пропионовая к-та (I) по схеме: 2-$C_{10}H_7CH_2CN$ (II) → 2-$C_{10}H_7CH(CN) \cdot COOC_2H_5$ (III) → 2-$C_{10}H_7C(CH_3)(CN)COOC_2H_5$ (IV) → 2-$C_{10}H_7CH(CH_3)CN$ → I. Из I через цинхонидиновую соль (ЦС) выделены (+)- и (—)-I. 0,1 моля II, 60 *мл* $(C_2H_5O)_2CO$ и 2,3 *г* Na нагревают до ~110°, отгоняют образовавшийся спирт, подкисляют CH_3COOH и выделяют 17 *г* III, т. кип. 185—186°/2 *мм*; амид, т. пл. 182—183° (из разб. сп.). К C_2H_5ONa (из 1,6 *г* Na и 25 *мл* сп.) прибавляют 16 *г* III и 20 *г* CH_3J, смесь нагревают 3 часа, получено 15 *г* неочищ. IV, который

вместе с 10 *г* KOH растворяют в 100 *мл* спирта, смесь нагревают 30 мин., прибавляют воду, нагревают 24 часа, отгоняют спирт, эфиром извлекают непрореагировавший IV, водн. р-р подкисляют и выделяют I, выход 80%, т. пл. 129—130°. Эквимолярные кол-ва I и цинхонидина растворяют в 800 *мл* CH_3OH, через 24 часа отделяют ЦС, кристаллизацией из CH_3OH выделена (+)-форма, из упаренного маточного р-ра кристаллизацией из спирта получена (—)-форма. Из ЦС обычным образом получены (+)-I и (—)-I, т. пл. 139,5—141° (из C_6H_{12} и лигр.), $[\alpha]^{25} D + 68,8°$ и —68,6° (в абс. сп.). Я. К.

61516. О случае ароматической винилогии в обращенной реакции Михаэля. Жюлиа (Sur un cas de vinylogie aromatique dans la réaction inverse de Michael. Julia Sylvestre), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 14, 882—884 (франц.)

Показана возможность ароматич. винилогии в обращенной р-ции Михаэля. Циклизацией и этерификацией бензилянтарного ангидрида (получается присоединением по Альдеру толуола к ангидриду малеиновой к-ты) синтезирован этиловый эфир тетралон-1-карбоновой-3 к-ты, превращенный р-цией с $HC(OC_2H_5)_3$ и спирт. р-ром HCl в соответствующий енолоэфир, т. кип. 129°/ 0,4 *мм*, $n^{17}D$ 1,5398, из которого действием $LiAlH_4$ и последующим кислотным гидролизом получен 3-оксиметилтетралон-1 (I); семикарбазон (СК), т. пл. 196°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 240°; *n*-толуолсульфонат I, т. пл. 99°, действием водн. KOH превращен в циклопропано-(в)-тетралон-1 (II), т. кип. 150°/12 *мм*, $n^{21} D$ 1,5871; СК, т. пл. 186°; ДНФ, т. пл. 233°. Действием бензольного р-ра *трет*-$C_5H_{11}ONa$ II превращен в бензациклогептадиен-1,4-он-3 (III), т. кип. 145°/13 *мм*, $n^{20} D$ 1,6061; СК, т. пл. 209°; ДНФ, т. пл. 224°. Гидрированием III в CH_3OH в присутствии $Pd/CaCO_3$ получен бензосуберон, идентифицированный в виде СК и ДНФ. Для подтверждения положения двойной связи в III изомерный бензациклогептадиен-1,6-он-3 (синтезирован бромированием бензосуберона и последующим отнятием действием *симм*-коллидина) подвергнут перегонке в вакууме; получено в-во (IV), ДНФ, т. пл. 219°, УФ-спектр последнего резко отличается от III. Приведены данные УФ-спектров II, III СК I, II, III, ДНФ I, II, III и IV. Д. В.

61517. Получение аценафтилена из аценафтена. Андерсон, Андерсон (Preparation of acenaphthylene from acenaphthene. Anderson Arthur G. Jr, Anderson Robert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6610—6611 (англ.)

При нагревании аценафтена с 2 молями N-бромсукцинимида в CCl_4 образуется 1,2-дибромаценафтен (I), выход 56%, т. пл. 120,5—123° (из сп.-бзл. и абс. сп.). Дебромированием I Zn-пылью в абс. спирте (нагревание 2 часа) получен аценафтилен (II), выход 80,1%. I синтезирован также пиролизом 1-аценафтенилацетата в парах при 480±10°, выход 71%. Я. К.

61518. Синтез и каталитические превращения на алюмосиликатном катализаторе *ar*-α-тиотетралола, *ar*-α-тетралилнонилсульфида, *ar*-α-тетралилциклопентилсульфида, *ar*-β-тетралилциклопентилсульфида. Тиц-Скворцова И. Н., Данилова Т. А., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 69—76

См. РЖХим, 1954, 16280.

61519. Синтез спиро [циклоалкил-1,2'-тетралинов]. Джонсон, Линдси, Джонс (The synthesis of spiro [cycloalkyl-1,2'-tetralins]. Johnson G. Dana, Lindsey William B., Jones Beatrice R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 461—466 (англ.)

Синтезированы спирокетоны (I, II) и родственные им соединения алкилированием 2-карбометокситетралона-1 (III) и 6-метокси-III в соединения (IVa—з) и циклизацией полученных из них 2,2-дизамещ. тетралинов в присутствии CH_3ONa (Ср. Sen-Gupta, Science and Culture, 1951, 17, 93). 0,057 моля III в 60 *мл* C_6H_6 кипятят с сухим CH_3ONa (из 1,5 *г* Na) несколько часов, отгоняют р-рители, добавляют C_6H_6 и 10,3 *г* $ClCOOC_2H_5$, кипятят 30 мин., получают IVa, выход 63%, т. пл. 52,5—54° (из CH_3OH); аналогично алкилированием III при помощи

Ia–г IIa–г IVa–к

I, IIa R = H, R' = $COOCH_3$, б R = R' = H, в R = CH_3, R' = $COOCH_3$, г R = CH_3, R' = H; IV а – д, з, и R = H; е, ж, к R = OCH_3; а, е R' = $COOC_2H_5$; б R' = CH_2COOCH_3; в R' = $(CH_2)_2COOCH_3$; г, ж R' = $(CH_2)_3COOCH_3$; д R' = $(CH_2)_4COOCH_3$; з R' = $CH_2CH{=}CHCOOCH_3$; и, к R' = $(CH_2)_3COOH$

$CH_2JCH_2CH_2COOCH_3$, $CH_2J(CH_2)_3COOCH_3$ или $CH_2BrCH = CHCOOCH_3$ или же алкилированием 6-метокси-III посредством $ClCOOC_2H_5$ и $CH_2JCH_2CH_3COOCH_3$ синтезированы (приводятся время кипячения в часах, полученное в-во, выход в % и т. пл. (из CH_3OH) в °С): 48, IV *г*, 79, 48—49; 5 дней, IVд > 100 (неочищ.), —; 18, IVз, 61, 55—56; 15 мин., IVe, 46, 77—78; 60, IVж, 81, 76,5—78. Восстановлением IVв по Меервейну — Понндорфу получают (V) (*n*=2—4); в тех же условиях из IVб получен лактон 2-карбизопропокситетралол-1-уксусной-2 к-ты (VI), выход 55%, т. пл. 101—102° (из водн. CH_3OH); при упаривании фильтрата выделен V (*n*=1), выход 27%, т. пл. 56—57° (из петр. эф.). 22 *г* неочищ. V, (*n* = 2—4) кипятят 12 час. с 15 *г* красного

$(CH_2)_nCOOCH(CH_3)_2$ $COOCH(CH_3)_2$ OH V

P, 5 *г* J_2, 5 *мл* воды и 115 *мл* лед. CH_3COOH, фильтрат упаривают в вакууме, остаток кипятят сутки с 50 *мл* конц. HCl, 25 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* воды, получают 2-карбокситетралин-β-пропионовую-2,-γ-масляную-2 (VII) и -δ-валериановую-2 к-ту (VIII); указан выход в % (в расчете на III) и т. пл. в °С соответственно: 18,6, 125—126 (из водн. ацетона); 84, 162—164 (из водн. CH_3OH), диметиловый эфир VII (IX), т. пл. 65,5—67° (из CH_3OH); 75, 165—166 (из водн. ацетона). К сухому CH_3ONa (из 0,21 моля Na) добавляют в атмосфере N_2 0,067 моля IX в 150 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, после обычной обработки получен Ia, выход 92%, т. пл. 60—61° (из CH_3OH); кроме того, выделен изомер Ia с т. пл. 68—69°. При гидролизе Ia (в водн. HCl + $+CH_3COOH$) образуется Iб, т. кип. 103—105°/0,1—0,2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 159—159,5° (из CH_3OH-хлф.). Аналогично циклизация 0,017 моля диметилового эфира VIII в 50 *мл* C_6H_6 (36 час., CH_3ONa из 0,076 моля Na) приводит к IIa, выход неочищ. 4,55 *г*, при гидролизе образуется IIб, выход 32%, т. кип. 113—115°/0,2—0,3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 168—169° (из CH_3OH-хлф.), причем регенерируется 48% VIII. К р-ру CH_3ONa (из 1,4 *г* Na) прибавляют 3,5 *г* Ia в 20 *мл* C_6H_6, добавляют 10 *мл* CH_3J, через 30 мин. кипятят 45 мин. и получают Iв, выход 3,5 *г*, который гидролизом превращают в Iг, выход 86%, т. кип. 100—102°/0,10—0,15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 163—164,5° (из CH_3OH-хлф.). Аналогично из IIa получают IIв и после гидролиза IIг, выход 68%, т. кип. 118—120°/0,2—0,3 *мм*; ДНФГ, т. пл. 167—169° (из CH_3OH-хлф.). 0,01 моля 2,2-*бис*-(β-цианэтил)-тетралона-1 гидролизуют кипячением 4 часа с 15 *мл* лед. CH_3COOH, 30 *мл* конц. HCl и 2 *мл* воды, выход 2,2-*бис*-(β-карбоксиэтил)-тетралона-1 (X) 79%, т. пл. 157—158° (из воды), диметиловый эфир которого (0,01 моля) в 25 *мл* абс. C_6H_6 нагревают 2 часа

с сухим CH_3ONa (из 0,03 моля Na), разлагают 5%-ной HCl и получают 3-карбометокси-1'4-диоксо-3',4'-дигидроспиро-[циклогексан-1,2' (1'H)-нафталин] (XI), выход 80%, т. пл. 70—71° (из водн. CH_3OH). Гидролиз 0,01 моля XI (1 час в 10 *мл* CH_3COOH, 20 *мл* конц. HCl и 2 *мл* воды) ведет к 1',4-диоксо-3',4'-дигидроспиро-[циклогексан-1,2'(1'H)-нафталину] (XII), выход 87%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 217—219° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 174—175,5°. X восстанавливают по Клемменсену в 2,2-*бис*-(β-карбоксиэтил)-тетралин, выход 75%, т. пл. 145—146° (из водн. ацетона), диметиловый эфир которого при циклизации превращается в 3-карбометокси-4-оксо-3',4'-дигидроспиро-[циклогексан-1,2'(1'H)-нафталин], выход 78%, т. пл. 95—96°; последний гидролизом превращают в 4-оксо-3',4'-дигидроспиро-[циклогексан-1,2' 1'H)-нафталин] (XIII), выход 80%, т. кип. 145—146°/2 *мм*; семикарбазон, т. пл. 129—130° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 85—86° (из сп.); оксим, т. пл. 104—105° (из сп.). Восстановлением 1 *г* по Клемменсену получен 3-метил-3',4'-дигидроспиро-[циклопентан-1,2'(1'H)-нафталин], а из IIб XII или XIII — 3',4'-дигидроспиро-[циклогексан-1,2'(1'H)-нафталин], выход 30—40%. Из IVг и IVж частичным гидролизом (2 часа в водн. HCl + CH_3COOH) соответственно получают (IVи), т. пл. 110—112° (из CH_3OH), и (IVк), т. пл. 130—131,5° (из водн. CH_3OH). При нагревании 0,16 моля IVг, д или ж с 10 *мл* конц. HCl, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* воды образуются 1-тетралон-2-γ-масляная-2, δ-валериановая и 6-метокси-1-тетралон-2-γ-масляная к-ты; указан выход в % и т. пл. в °C (из 50%-ного сп.) соответственно: 73, 63—64, 81, 111—112; —, 101,5—103. V ($n = 1$) почти колич. превращается в VI нагреванием (60—70°) в HBr в $(CH_3CO)_2O$. Кипячением с 15%-ным KOH (3 часа) VI омыляют до лактона 2-карбокситетралол-1-уксусной-2 к-ты (XIX, XV — к-та), т. пл. 190—192° (разл., из водн. CH_3OH). Кипячение XIV с KOH в *изо*-C_3H_7OH, повидимому, ведет к XV, т. пл. 118—119° (разл.), которая при перекристаллизации превращается в XIV. Из рассмотрения моделей сделан вывод, что образование XIV возможно только при *цис*-расположении OH- и CH_2COOH групп в XV. К сухому CH_3ONa (из 0,24 моля Na) добавляют в атмосфере N_2 0,083 моля IX в 600 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 12 час., упаривают, охлаждают, добавляют 35 *мл* CH_3J, оставляют на 2 часа, кипятят 12 час., получают метиловый эфир 2-карбометокситетралин-2-γ-(α-метилмасляной) к-ты, выход 32%, т. пл. 75—75,5° (из петр. эф.-CH_3OH), кислотный гидролиз которого ведет к 2-карбокситетралин-2-γ-(α-метилмасляной) к-те, т. пл. 219—220° (из водн. ацетона). Т. А.

61520. Синтез Пшорра. Лик (The Pschorr synthesis. Leake Preston H.), Chem. Revs, 1956, 56, № 1, 27—48 (англ.)

Обзор. Библ. 106 назв. М. А.

61521. Полиядерные ароматические углеводороды. Часть II. Удобный синтез некоторых производных 3,4-бензфенантрена. Гайнд, Ганди, Лакхумна, Мукхерджи (Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part II. Convenient synthesis of some 3 : 4 — benzphenanthrene derivatives. Gaind V. S., Gandhi R. P., Lakhumna L. C., Mukherji S. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 1—8 (англ.)

В развитие исследования (см. РЖХим, 1955, 26180) синтезирон ряд производных 3,4-бензфенантрена. Из 4-метилтетралона 1 (I) через 2-оксиметилен-4-метилтетрален-1 (II) и 2-формил-2-аллил-4-метилтетралон-1 (III) получен 2-аллил-4-метилтетралон-1 (IV), который конденсацией с ароматич. углеводородами превращен в 2-(β-метил-β-арилэтил)-4-метилтетралоны-1 (Va—в; здесь и далее а арил-C_6H_5; б арил-*n*-$C_6H_4CH_3$; в-*м*-$C_6H_3(CH_3)_2$). Восстановлением V получены 2-(β-метил-β-арилэтил)-4-метилтетралолы-1(VIa—в). При циклизации из VI образуются соответственно 2,9-диметил (VII), 2,9,3'-триметил (VIII) и 2,9,2',4'-тетраметил-1,2,9,10,11,12-гексагидро-3,4-бензфенантрен (IX), из которых после дегидрирования получены 2,9-диметил-(X), 2,9,3'-триметил-(XI) и 2,9,2',4'-тетраметил-3,4-бензфенантрен (XII). Аналогично 1,7-метокситетралон-1 (XIII) через 2-оксиметилен-7-метокситетралон-1 (XIV) и 2-формил-2-аллил-7-метокситетралон-1 (XV) превращен в 2-аллил-7-метокситетралон-1 (XVI), из которого получены 2-(β-метил-β-фенилэтил)-(XVII) и 2-[β-метил-β-(*n*-толил)этил]-7-метокситетралон-1 (XVIII). Из XVII и XVIII через соответствующие тетралолы (XIX и XX) получены 2-метил-6-метокси-(XXI) и 2,3'-диметил-6-метокси-1,2,9,10,11,12-гексагидро-3,4-бензфенантрен (XXII), превращенные в 2-метил-6-метокси-(XXIII) и 2,3'-диметил-6-метокси-3,4-бензфенантрен (XXIV). К взвеси C_2H_5ONa (из 3 *г* Na) в 250 *мл* эфира при 0° прибавлено 9,4 *г* $HCOOC_2H_5$ и через 2 часа — 20 *г* I; обычным путем выделен II, выход 80%, т. кип. 145—146°/6 *мм*. К взвеси C_2H_5ONa (из 2,5 *г* Na) в 200 *мл* C_6H_6 при 0° прибавлено 20 *г* II и через 15 час. — 18 *г* CH_2-$CHCH_2J$; после нагревания (8 час., кипячение) и разложения водой выделен III, выход 75%, т. кип. 146—150°/4 *мм*. Из 10 *г* III и 150 *мл* 5%-ного NaOH (4 часа, 50—55°) получен IV, выход 89%, т. кип. 140—142°/2 *мм*, $n^{35}D$ 1,5372; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 205—206° (из этилацетата-сп.). К 150 *мл* C_6H_6 при 0—5° прибавлено в 4 приема 14 *г* $AlCl_3$ и 10 *г* IV; через 5 час. после обычной обработки выделен Va, выход 63%, т. кип. 208—210°/2 *мм*. Аналогично из IV и толуола получен Vб, выход 64%, т. кип. 198—202°/2 *мм*, $n^{31}D$ 1,5582, а из IV и *м*-ксилола — Vв, выход 62%, т. кип. 218—222°/2 *мм*. Р-цией 6 *г* Va с (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (из 2,5 *г* Al и 75 *мл* *изо*-C_3H_7OH) получен VIa, выход 83%, т. кип. 196—200°/2 *мм*, $n^{35}D$ 1,5546. Аналогично Vб превращен в VIб, выход 83%, т. кип. 206—210°/3 *мм*, $n^{33,6}D$ 1,5544, а из Vв — VIв, выход 80%, т. кип. 210—212°/3 *мм*, $n^{33,6}$ D 1,5563. Из 4 *г* VIa и 4 *мл* конц H_2SO_4 (3 часа, 0°) получен VII, выход 85%, т. кип. 205—210°/2 *мм*, $n^{35}D$ 1,5646. Аналогично из VIб получен VIII, выход 82%, т. кип. 200—202°/3 *мм*, $n^{33,6}D$ 1,5734, а из VIв — IX, выход 85%, т. кип. 198—200°/2 *мм*, $n^{33}D$1, 5738. Нагреванием (4 часа, 300—310°) 1,5 *г* VIa и 0,15 *г* 30%-ного Pd/C получен очищ. через пикрат (II) X, выход 0,4 *г*, т. пл. 130° (из бзл.-CH_3OH), II, т. пл. 162° (из сп.). Аналогично VIII превращен в XI [выход 81%, т. пл. 91° (из сп.-бзл.); II, т. пл. 140° (из сп.)] и IX в XII [выход 61%, т. кип. 200—205°/2 *мм*; II, т. пл. 150° (из сп.)]. Из XIII, аналогично II, получен XIV, выход 74%, т. кип. 170—175°/5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 210° (из разб. сп.). Р-цией 20,4 *г* XIV с $CH_2 = CHCH_2J$, как описано для II, получено 19,5 *г* O-аллильного производного, превращенного нагреванием с 5 *г* NH_4Cl (4 часа, 180—185°) в XV, выход 19 *г*, т. кип. 195—200°/5 *мм*. Из XV, как описано выше, синтезирован XVI, выход 79%, т. кип. 165—170°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5532. Конденсацией XVI с C_6H_6 получен XVII, выход 61%, т. кип. 220—225°/4 *мл*, $n^{25}D$ 1,5752; ДНФГ, т. пл. 190° (из этилацетата). Аналогично из XVI и толуола получен XVIII, выход 62%, т. кип. 235—240°/5 *мм*. Восстановлением XVII получен XIX, выход 84%, т. кип. 210—215°/3 *мм*, $n^{31,5}D$ 1,5798, а из XVIII — XX, выход 80%, т. кип. 230—235°/5 *мм*. Циклизацией XIX превращен в XXI, выход 71%, т. кип. 210—212°/4 *мм*, а XX — в XXII, выход 72%, т. кип. 225—230°/5 *мм*. После дегидрирования XXI с Pd/C выделен XXIII, выход 71%, т. кип. 210—220°/4 *мм*, т. пл. 75° (из CH_3OH); II, т. пл. 119—120° (из сп.). Аналогично из XXII получен XXIV,

выход 60%, т. кип. 230—235°/5 *мм*, т. пл. 79° (из CH_3OH). Часть I см. РЖХим, 1956, 54430. А. Б.

61522. Полициклические ароматические углеводороды. V. Новый путь синтеза производных хризена. Филлипс (Polynuclear aromatic hydrocarbons. V. A new synthetic route to chrysene derivatives. Phillips Donald D.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 54 (англ.)

Разработан метод синтеза хризена (I), пригодный для получения его производных. Лактон *транс*-2-оксициклогексилуксусной к-ты (II) конденсируют с нафталином (III) в $CHCl_2CHCl_2$, выход 2-(β-нафтил)-циклогексилуксусной к-ты (IV) 80%, т. пл. 147—149°. Циклизацией IV действием PCl_5 и $AlCl_3$ получен октагидрохризенон (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210°), который при последовательной обработке $LiAlH_4$ и 10%-ным Pd/C при 270° дает I, общий выход ~40%. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 50727. Н. Л.

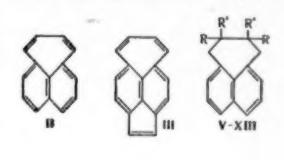
61523. 1,2-циклопентенфлуорен. Бэргман, Икан (1,2-cyclopentenofluorene. Bergmann Ernst D., Ikan Raphael), Bull. Res. Council Israel, 1955, A5, № 1, 73 (англ.)

Восстановлением хлорангидрида флуоренкарбоновой-1 к-ты по Розенмунду получен соответствующий альдегид, при конденсации которого с малоновой к-той образуется β-(флуоренил-1)-акриловая к-та, т. пл. 254° (из лед. CH_3COOH). Каталитич. гидрирование последней ведет к β-(флуоренил-1)-пропионовой к-те, т. пл. 205° (из лед. CH_3COOH), которая при действии полифосфорной к-ты циклизуется в 3'-кето-1,2-циклопентенфлуорен (I), т. пл. 185° (из *изо*-C_3H_7OH). При восстановлении I образуется 1,2-циклопентенфлуорен, т. пл. 120° (из сп.). Р-цией I с CH_3MgJ синтезирован 3'-метил-1,2-циклопентадиенфлуорен, т. пл. 197° (из лед. CH_3COOH), гидрирование которого ведет к 3'-метил-1,2-циклопентенфлуорену (II), т. пл. 121° (из лед. CH_3COOH). По спектрам поглощения I и II идентичны углеводородам, полученным при дегидрировании некоторых стероидных алкалоидов (РЖХим, 1954, 30651). Я. К.

61524. Синтез плейадиена и ацеплейадилена. Бокельхейд, Вик (A synthesis of pleiadiene and acepleiadylene. Boekelheide V., Vick G. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 653—658 (англ.)

В дополнение к синтезу ацеплейадиена (I) (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2432) осуществлен многостадийный синтез близкого углеводорода плейадиена (циклогепта-[*de*]-нафталина) (II). Кроме того, дегидрированием I получен ацеплейадилен (III). К 60 *г* $LiAlH_4$ в 1,4 *л* абс. эфира и 1,15 *л* C_6H_6 постепенно прибавляют 150 *г* ангидрида нафталиндикарбоновой-1,8 к-ты, нагревают 12 час. и выделяют 102 *г* 1,8-нафталиндиметанола, т. пл. 157—158°, из которого р-цией с конц. HCl при 0° получен 1,8-*бис*-(хлорметил)-нафталин (IV), выход 93%, т. пл. 90,5—91° (из гексана). К 61 *г* динатрийенолята $[CH(COOC_2H_5)_2]_2$ в 146 *г* $[CH(COOC_2H_5)_2]_2$ прибавляют постепенно при 115° 31,9 *г* IV, нагревают 6 час. при 115°, выделено 40,3 *г* тетраэтилового эфира плейадантетракарбоновой-2,2,3,3 к-ты (V), т. пл. 161,5—162° (из сп.-бзл.). При нагревании V с KOH в $HOCH_2CH_2OH$ (110°, 4 часа) образуется *транс*-кислота (VI), выход 98%, т. пл. 208—210° (из этилацетата); диметиловый эфир (VII) получен р-цией VI с CH_3OH-HCl, выход 99%, т. пл. 63—64° или 61—63° (из пентана). Действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ в CH_3OH на VII (нагревание 6 дней) синтезирован гидразид (VIII), выход 88%, т. пл. 261° (разл.; из $HCON(CH_3)_2$). Из VIII с промежуточным образованием диазида и диизоцианата получен диэтиловый эфир дикарбаминовой к-ты (IX) следующим образом: к р-ру 1,3 *г* VIII в 15 *мл* 1,2 н. и 25 *мл* воды при 0° добавляют за 20 мин. р-р 0,8 *г* $NaNO_2$ в 39 *мл* воды, осадок растворяют в 70 *мл* абс. спирта, нагревают 4 часа и упаривают, получен

V R = R' = $COOC_2H_5$; VI—XIII R = H, VI R' = COOH, VII R' = $COOCH_3$, VIII R' = $CONHNH_2$, IX R' = $NHCOOC_2H_5$, X R' = NH_2, XI R' = $NHCH_3$, XII R' = $N(CH_3)_2$, XIII R' = $N(CH_3)_3J$



1 *г* IX, т. пл. 221—222° (из водн. пиридина). Омылением IX конц. HCl—CH_3COOH получен диамин (X) в виде масла; дипикрат, т. пл. <300° (из водн. сп.). В другом опыте диазид (из 4,88 *г* VIII) в 100 *мл* C_6H_6 нагревают 5 час. и прибавляют 34 *мл* 1,27 н. эфир. р-ра $LiAlH_4$, нагревают 13 час., после обычной обработки получен диамин (XI) в виде масла, выход 3,06 *г*, при нагревании при 0,1 *мм* возгоняется, т. пл. 63—67°; дипикрат, т. пл. 206—209°. При р-ции неочищ. XI с 37%-ным CH_2O образуется ди-*трет*-амин (XII), общий выход 57%, т. пл. 56—62°; диодметилат (XIII), т. пл. 210—211° (из сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 50 *мл* спирта) прибавляют 0,8 *г* XIII, нагревают 15 мин., после разбавления водой, экстрагирования гексаном и хроматографирования (ХР) на Al_2O_3 выделено 192 *мг* II, т. пл. 87—90° (из пентана), при гидрировании над PtO_2 в спирте превращается в плейадан. II дает с малеиновым ангидридом (XIV) аддукт диенового синтеза (конец р-ции после нагревания в C_6H_6 10 час.), т. пл. 252—253° (из бзл.). При нитровании II в $(CH_3CO)_2O$ при помощи $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (CO_2 + ацетон и затем ~20°) после обработки водой, экстрагирования CH_2Cl_2, упаривания и ХР в CH_2Cl_2-гексане (1 : 1) на Al_2O_3 выделено мононитро-II, т. пл. 120—122°. Нагревают 2 часа 1 *г* I в 30 *мл* мезитилена, содержащего 0,5 *г* 30%-ного Pd/C, выделяется только 10% требуемого H_2; ХР в гексане на Al_2O_3 получена 230 *мг* ацеплейадена (XV), т. пл. 85—86° (из сп.) (положение двойной связи не установлено), 365 *мг* исходного I и 196,3 *мг* III, т. пл. 156—162° (из гексана). Гидрирование I, III и XV ведет к ацеплейадану, т. пл. 136—138°. Р-ция I и XIV заканчивается через 2,5 дни, т. пл. аддукта 267—270°. Из III и XIV аддукт не образуется. При нитровании III, подобно II, образуется мононитропроизводное III, т. пл. 162—170° (из CH_2Cl_2-гексана). Нитрование I ведет к димерной форме мононитропроизводного, т. пл. >300°. Приведены кривые УФ-спектров II и III в спирте, которые близки между собой и со спектром I. Я. К.

61525. Ароматические углеводороды. Сообщение LXXI. 2,3;4,5-дибензантантрен, 4',5-*о*-фенилен-(нафто-2',3':3,4-пирен) и 2,3; 4,5-дибенз-(1,12-*о*-фенилен)-антантрен. Клар, Вилликс, (Aromatische Kohlenwasserstoffe, LXXI. Mitteil: 2,3; 4,5-Dibenzanthanthren, 4'. 5-*o*-Phenylen-(naphtho-2', 3':3, 4-pyren) und 2.3; 4.5-Dibenz-(1.12-*o*-phenylen)-anthanthren. Clar Erich, Willicks Winfried), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 743—748 (нем.)

Синтезированы 2,3,4,5-дибензантантрен (I), 4'5-*о*-фенилен-(нафто-2',3',3,4-пирен) (II), 2,3,4,5-дибенз-(1,12-*о*-фенилен)-антантрен (III), а также нафто-2',3',3,4-пирен (IV), (ср. Cook J. W., и др., J. Chem. Soc., 1933, 403) р-цией 3,4-фталилпирена (V) (герм. пат. 589145) с C_6H_5MgBr, восстановления, полученного 1',4'-дифенил-1',4'-дигидро-(нафто-2',3',3',4-пирен)-диола-1', 4' (VI) до 1',4'-дифенил-(нафто-2',3',3,4-пирена) (VII) и его обработки NaCl-$AlCl_3$. Строение I, II, III и IV установлено при помощи спектров поглощения в видимой и УФ-области. Для оценки эффекта анеллирования конденсированных производных антантрена (VIII) применена разность квадратных корней из длин волн

(в А) для наиболее длинноволновой полосы исследуемого производного и **VIII**. Вычисленное таким образом для **I** значение $\lambda_{макс.}$ 5236 А отличается от найденного—5050 А, что объясняется выведением циклов в положениях 2,3 и 4,5 из плоскости вследствие перекрывания Н-атомов в положениях 3′ и 6″ (ср. Brockmann H. и др., Liebigs Ann. Chem., 1942, 553, 20). К C_6H_5MgBr (из 12,5 *г* C_6H_5Br и 2 *г* Mg) в C_6H_6 постепенно добавляют при перемешивании 6,7 *г* **V**, кипятят 3 часа, разлагают разб. CH_3COOH и льдом, для удаления **V** осадок обрабатывают щел. р-ром $Na_2S_2O_4$, выход **VI** 73%, т. пл. 302° (из ксилола). 5 *г* **VI** кипятят 1 час с 10 *г* KJ в 100 *мл* лед. CH_3COOH, выход **VII** 92%, т. пл. 256—257° (после возгонки в токе CO_2 при 10^{-3} *мм*, из ксилола). 3 *г* **VII** вносят при перемешивании в расплав 30 *г* $AlCl_3$ и 6 *г* NaCl при 150°, выдерживают 5 мин. при этой т-ре, выливают в разб. HCl (0°), продукт конденсации разделяют хроматографированием на активированном Al_2O_3 с вымыванием петр. эфиром и затем C_6H_6; получают 4 главные фракции, из которых упариванием и последующей возгонкой в токе CO_2 в вакууме выделены (приводится в-во, выход в *мг*, т. пл. в °С): **IV**, 50, 272 (из бзл.); **I**, 250, 261 (из ксилола); **II**, 100, 292—294; **III**, 500, 334; 0,085 *г* **I** окисляют кипячением с 0,06 *г* SeO_2 в 15 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 30 мин. охлаждают, фильтруют, возгонкой при 10^{-2} *мм* выделяют дибензантантренхинон, возгоняется при 320°, окрашивает хлопок в красный цвет (из фиолетового куба). Приведены кривые УФ-спектров полученных в-в. Сообщение LXX см. РЖХим, 1956, 46938. Т. А.

61526. Образование и восстановительное расщепление *бис*-соединений из енолов. Брэдли, Уоткинсон (The formation and reductive scission of bis—compounds from enols. Bradley William, Watkinson Leonard J.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 319—327 (англ.)

Многие фенолы и циклич. енолы при нагревании с азобензолом (**I**), 3,3′-диметилазобензолом (**II**) или 3,3′-дибромазобензолом (**III**) как акцепторами Н окисляются с образованием продуктов конденсации 2 молекул. В ряде случаев **I** присоединяется с последующим отщеплением анилина. Так, при р-ции **I** или **II** с антроном (**IV**) или 3-хлорантроном-10 (**V**) образуются соответственно 9,9′-диантронил (**VI**) и 3,3′-дихлор-9,9′-диантронил (**VII**). Из 10,10′-диокси-9,9′-диантрила или 3,3′-дихлор-10,10′-диокси-9,9′-диантрила и **I** получены 9,9′-диантронилиден и 3,3′ (или 3,6′)-дихлор-9,9′-диантронилиден. При нагревании с **I** α-нафтол (**VIII**) превращается в анил 2-анилино-1,4-нафтохинона-4 (**IX**), который также образуется из 4-метилнафтола-1 (**X**) и **I** и из 4-хлорнафтола-1 и **I**. Следовательно, у в-в этого типа группа в положении 4 замещается при р-ции на группу $C_6H_5N=$. Из **I** и 2-метилнафтола-1 (**XI**) получен 3,3′-диметил-1,1′-динафтилиденхинон-4,4′ (**XII**). Кроме **IX**, при р-ции **X** с **I** выделен 1,2-ди-(3-анилино-1,4-дигидро-4-оксонафтилиден)-этан (**XIII**), превращенный затем в 1,2-ди-(1,4-дигидро-3-окси-4-оксонафтилиден)-этан (**XIV**). Аналогично из **X** и **II** получены 2-*м*-толуидино-1,4-нафтохинон-4-(3′-метиланил)-(**XV**) и 1,2-ди-(3-*м*-толуидино-1,4-дигидро-4-оксонафтилиден)-этан (**XVI**), а из **X** и **III** — 2-*м*-броманилино-1,4-нафтохинон-4-(3′-броманил)-(**XVII**) и 1,2-ди-(3-*м*-броманилино-1,4-дигидро-4—оксонафтилиден)-этан (**XVIII**). Последний также превращен в **XIV**. Приведены данные УФ-спектров **IX**, **XII** и **XIV**. При восстановлении 1,1,2,2-тетрабензоилэтана (**XIX**) и 1,2-дибензоил-1,2-ди-*п*-толуилэтана (**XX**) действием Mg получены дибензоилметан (**XXI**) и бензоил-*п*-толуилметан (**XXII**), тогда как 1,2-дибензоил-1,2-ди-*п*-хлорбензоилэтан и 1,2-дибензоил-1,2-ди-*п*-анизоилэтан не реагируют. Однако, из **XIX** и Mg·MgJ_2 получен 3,4-дибензоил-2,5-дифенилфуран (**XXIII**). Аналогично из 1,1,2,2-тетраацетилэтана (**XXIV**) получен 3,4-диацетил-2,5-диметилфуран (**XXV**), а из диэтилового эфира α,α′-диацетилянтарной к-ты (**XXVI**) — этиловый эфир 2,3-дигидро-3-(1′-оксиэтилиден)-2-оксо-5-метилфуранкарбоновой-4 к-ты (**XXVII**) (у авторов опущено: 5-метил. *Прим. ред.*). Нагреванием 3,64 *г* **I** и 0,97 *г* **IV** (4 часа, 95—100°) получен **VI**, выход 80%, т. пл. ~255°; при ацетилировании превращается в 10,10′-диацетокси-9,9′-диантрил, т. пл. 278—281°. К взвеси 50 *г* *о*-(*п*′-хлорбензоил)-бензойной к-ты в 150 *мл* воды и 300 *мл* р-ра NH_3(*d* 0,880) при охлаждении прибавлено 150 *г* Zn-пыли и 5 *мл* конц. р-ра $CuSO_4$; смесь нагревали за 2 часа до 100° и затем 36 час. при 100°; выделено 40 *г* 2-карбокси-4′-хлордифенилметана, т. пл. 130—132° (из сп.), из которого циклизацией получен **V**, т. пл. 154—155°; при ацетилировании образуется 9-ацетокси-2-хлорантрацен, т. пл. 142—143°. Если применять вместо Zn-пыли Zn-порошок, образуется 3-*п*-хлорфенилфталид, т. пл. 124° (из сп.). Из 3,6 *г* **I** и 1 *г* **V** (3 часа, 100°) получено 0,85 *г* **VII**; 10,10′-диацетоксипроизводное, т. пл. 308°. Смесь 1,5 *г* **I** и 1,4 *г* **VIII** нагревали в вакууме (9 час., 180°); после хроматографирования на Al_2O_3 выделено 0,25 *г* **IX**, т. пл. 182° (из петр. эф.). Нагреванием (10 час., 160°) в вакууме 0,15 *г* **XI** и 0,18 *г* **I** получено 0,13 *г* **XII**, т. пл. 250° (разл.). 3,6 *г* **I** и 3 *г* **X** (т. пл. 84—85°) нагревали 12 час. при 150°; продукт извлечен C_6H_6 и из р-ра после хроматографирования выделено 0,3 *г* **IX**; из нерастворившегося в C_6H_6 остатка получен **XIII**, т. пл. >360° (из 1,2,4-трихлорбензола (**XXVIII**)). При обработке 2 *г* **XIII** 20 *мл* HNO_3 (*d* 1,18) (15 час. ~20°) получено 0,65 *г* **XIV**, т. пл. 345° (разл., из **XXVIII**); диметиловый эфир (**XXIX**), т. пл. 283° (из *о*-дихлорбензола); диацетат, т. пл. 260° (разл.; из хлорбензола). При действии Zn-пыли на **XIV** в $(CH_3CO)_2O$ с 1 каплей пиридина получен 1,2-ди-(3,4-диацетоксинафтил 1)-этилен, т. пл. 277—278° (из $(CH_3CO)_2O$). Аналогично **XXIX** превращен в 1,2-ди-(3-метокси-4-ацетоксинафтил-1)-этилен, т. пл. 291—292° (из $(CH_3CO)_2O$), а из **XIII** — 1,2-ди-(3-анилино-4-ацетоксинафтил-1)-этилен, т. пл. 274—275° (из хлорбензола). С *о*-фенилендиамином в смеси **XXVIII** и лед. CH_3COOH (5 : 1) **XIV** дал (3,5 часа, кипячение) 1,2-ди-(1,2-бензфеназинил-3)-этан, т. пл. >360° (из **XXVIII**). **XIV** также получен при нагревании 4-метилнафтохинона-1,2 с **I** или со спирт. р-ром KOH. При нагревании (12 час., 150°) 4,2 *г* **II** и 3 *г* **X** и последующей обработке, как в опыте с **I** и **X**, выделены **XV**, т. пл. 145° и **XVI**, т. пл. >360° (из **XXVIII**). Аналогично, из **III** и **X** получены **XVII**, т. пл. 192° (из петр. эф.), и **XVIII**, т. пл. >360° (из **XXVIII**). Р-р 0,8 *г* **XIX** в 10 *мл* пиридина и 0,1 *г* Mg нагревают 48 час. при 90—95°; выделен **XXI** в виде Cu-производного (0,05 *г*), т. пл. 211°. Аналогично из **XX** получено Cu-производное **XXII**, т. пл. 236° (разл.). К смеси 0,1 *г* Mg и 0,25 *г* J_2 в 7 *мл* C_6H_6 и 3,5 *мл* эфира прибавлен р-р 0,9 *г* **XIX** в 60 *мл* C_6H_6; через 2 часа после фильтрования и обработки разб. H_2SO_4 выделен **XXIII**, т. пл. 141°. Аналогично из **XXIV** получен **XXV**, т. пл 62—63°; моногидразон, т. пл. 136—140° (разл.; из воды); дигидразон (?), т. пл. 244—246° (разл.). Смесь 0,85 *г* **XXVI**, 10 *мл* пиридина и 0,2 *г* Mg нагревают 48 час.; после фильтрования, разбавления водой и подкисления выделен **XXVII** в виде Cu-производного, т. пл. 220° (из бзл.), из которого получен **XXVII**, т. пл. 106° (из сп.). А. Б.

61527. Кубовые красители ряда аценафтена V. Строение дибромантантрона (индантрена яркооранжевого РК). Маки, Хасимото (Vat dyes of acenaphthene series. V. Constitution of dibromoanthanthrone (Indanthrene brilliant orange RK), Maki Toshio, Hashimoto Harukichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, № 6, 348—351 (англ.)

В противоположность данным FIAT 1313, II, 90, для

индантрена яркооранжевого РК (I), получаемого бромированием антантрона (II), доказано строение 4,10-дибромантантрона. Строение I доказано встречным синтезом из нафтостирила через промежуточные 5-бромнафтостирил, (III) 5-бром-8-амино-1-нафтойную к-ту и дибром-динафтил-дикарбоновую к-ту. По колористич. свойствам и полученным из него производным (ди-α-антрахинонилдиимид (IV) и бискарбазольное производное (V)) полученный продукт оказался идентичным I. Таким образом, как и у бензантрона, пара, пара'-положения дифенильного остатка в молекуле II являются реакционными при галоидировании. Строение III подтверждено превращением его в лактон 5-бром-8-окси-1-нафтойной к-ты путем диазотирования и нагревания с разб. H_2SO_4. 1,5 *г* II растворяют в 45 *г* 8%-ного олеума, добавляют (30 мин., 20°) 0,075 *г* J_2 и приливают 1,1 *г* Br_2, нагревают 5 час. при 60°, выливают в ледяную воду, осадок обрабатывают 500 *мл* 1%-ного р-ра $NaHSO_3$, 500 *мл* 1%-ного р-ра соды, подкислением разб. HCl выделяют I, выход 96,8%. К 5,08 *г* нафтостирила в 51 *г* лед. CH_3COOH приливают 4,55 *г* Br_2 в 23 *г* лед. CH_3COOH (3 часа, 25°), перемешивают 4 часа при 25°, получают III, выход 83,2%, т. пл. 256,5—260,5° (из лед. CH_3COOH). 2,48 *г* III растворяют в 10%-ном водн. NaOH и диазотируют по обычному способу, диазораствор выливают в 100 *г* горячей 20%-ной H_2SO_4, нагревают при 100° 50 мин., получают 5-бром-8-окси-1-нафтойную к-ту, выход 89,9%, т. пл. 193° (из лед. CH_3COOH). К 5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 20 *мл* воды добавляют 24 *г* 25%-ного NH_4OH и пропускают SO_2 при 0° до обесцвечивания р-ра, прибавляют 10 *г* 25%-ного NH_4OH и пасту свежеосажденной Cu, полученную из 2,5 *г* Cu-сульфата. 2,48 *г* III диазотируют по обычному способу, диазораствор выливают в р-р выше полученного Cu-комплекса и перемешивают 1 час при —5°, затем за 2 часа нагревают до 20° и перемешивают еще 2 часа, через ~12 час. фильтруют, подкислением фильтрата HCl получают I, выход 60,8%; очищают растворением в горячей конц. H_2SO_4 и выделением содой, окрашивает хлопок в яркооранжевый цвет. 1 *г* I, 0,962 *г* 1-аминоантрахинона, 0,069 *г* осажденной CuO, 0,457 *г* безводн. Na_2CO_3 кипятят с 29,4 *г* $C_6H_5NO_2$ 3 часа, при 70° добавляют 15 *г* спирта и перемешивают 30 мин., оставляют на ~ 12 час., отфильтровывают, осадок нагревают при 100° 30 мин. с 200 *мл* разб. HCl, получают IV, выход 94,1%; окрашивает хлопок в серовато-фиолетовый цвет. Карбазолирование проводят нагреванием 6 час. 1 *г* IV с 8 *г* безводн. $AlCl_3$ и 2 *г* NaCl при 180° (в бане) и последующей обработкой водой и HCl (к-той); получают 0,94 *г* V, окрашивает хлопок в оливково-серый цвет. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение IV см. Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 411—413 И. П.

61528. Успехи в области синтеза антималярийных веществ 1948—1952 гг. Б а м и (Recent advances in synthetic antimalarials 1948—1952. B a m i H. L.), Indian J. Malariol., 1953, **7**, № 2, 183—219 (англ.)

Обзор синтезов антималярийных в-в гетероциклического ряда. Библ. 266 назв. М. А.

61529. Синтез и дегидратация третичных фурановых спиртов. П о н о м а р е в А. А., Т и л ь З. В., Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовский ун-т. Саратов, 1955, 497—500

Взаимодействием 2-ацетилфурана или 1-(α-фурил)-алканонов-3 или -5 с Mg-галоидалкилами синтезированы третичные фурановые спирты: $C_4H_3O\text{-}(CH_2)_n\ COH(CH_3)R$ (I) (указаны *n*, R, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): 0, C_6H_5 (Ia), 50, 112—116°/2, 1,5558, 1,1220; 0, C_4H_9, 59, 64—71/2,5, 1,4706, 0,9843; 0, *изо*-C_5H_{11}, 43, 81—82,5/2,5, 1,4679, 0,9648; 0, $CH_2C_6H_5$, 58, 123—124/3, 1,5340, 1,081; 2, C_2H_5, 72, 81—83/2, 1,4787, 0,9942, 2, C_4H_9, 63, 114—116/3,5, 1,4746, 0,9683; 2, *изо*-C_5H_{11}, 55, 130—132/7, 1,4730, 0,9575; 4, CH_3, 64, 96—98/2,5, 1,4731, 0,9974. I, для которых *n* = 0, дегидратированы с 60%-ным выходом непродолжительным нагреванием при 50° в присутствии кристалла J_2; остальные I дегидратированы пропусканием их паров при 220—240°/5—10 *мм* через трубку с алюмосиликатным катализатором; при этом из Ia получен 1-(α-фурил)-1-фенилэтилен, т. кип. 105—107°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5770, d_4^{20} 1,086; в остальных случаях получены α-фурилалкены $C_4H_3O\text{-}(CH_2)_nC(CH_3) = CHR$ (указаны *n*, R, т. кип. в °С, $n^{20}D$ d_4^{20}): 0, C_3H_7, 72—74/15, 1,4940, 0,9273; 0, *изо*-C_4H_9 (II), 92—94/15, 1,4910, 0,9122; 0, C_6H_5, 131—133/5, 1,5986, 1,05; 2, CH_3, 65—67/8, 1,4735, 0,9222; 2, C_3H_7, 91—94/8, 1,4720, 0,9047; 2, *изо*-C_4H_9, 98—100/8, 1,4705, 0,9017; 4, CH_3, 80—82/8, 1,4717, 0,9121. II гидрирован в спирте над PtO_2 (активированный $FeSO_4$) в 2-(α-тетрагидрофурил)-5-метилгексан, т. кип. 83,5—85,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4390, d_4^{20} 0,8498 Д. В.

61530. Молекулярные соединения вторичных фурановых алкоголей и эфиров левулиновой кислоты с хлористым магнием. Л а р и о н о в А. С., М ы с о в с к а я Е. И., Уч. зап. Саратовск. гос. пед. ин-та, 1955, вып. 19, 202—205

Изучался состав и условия образования молекулярных соединений $MgCl_2$ с этил-(I) (т. кип. 80—82°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,48453, d_4^{20} 1,04518) и изоамилфурилкарбинолом (II) (т. кип. 110—112°/6 *мм*, n^{20} *D* 1,4725, d_4^{20} 0,9782), метиловым (III) (т. кип. 76—78°/10 *мм*, d_4^{20} 1,0507), изоамиловым (IV) (т. к. 112—114°/10 *мм*, d_4^{20} 0,968) и этиловым (V) (т. кип. 88—90°/10 *мм*, d_4^{20} 1,0201) эфирами левулиновой к-ты. Установлено, что I и III соединяются с $MgCl_2$ в молярном отношении 1 : 1, а II, IV и V—в отношении 1 : 2. Смесь 1 ч. $MgCl_2$ и 10 ч. I—V в абс. C_6H_6 кипятят в течение 1 часа, твердый продукт р-ции отфильтровывают, сушат между пористыми пластинками и анализируют на Cl_2. В. В.

61531. О конденсации фурфурола с уксусным эфиром. Ш а л ы г и н А. Ф., Вестн. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, Чкаловское отд., 1954, № 5, 51—59

Конденсацией 0,5 моля фурфурола с 150 *г* этилацетата в присутствии 12,5 *г* Na при охлаждении и последующим (через 20 час.) разложением продукта 30%-ной CH_3COOH и перегонкой эфирного слоя получены этиловый эфир фурилакриловой к-ты (I), выход 40%, т. кип. 122—125°, $n^{20}D$ 1,5400, d_4^{20} 1,0932, и фурилакриловая к-та, выход 2,75 *г*, т. пл. 139,5° (из бзл.). I восстановлен 2,5%-ной амальгамой Na и спиртом в фурилпропионовую к-ту, выход 50,8%, т. кип. 95—96°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4544, d_4^{20} 1,0458. Д. В.

61532. О получении фурфурилированных в амидной группе сульфанил и гомосульфаниламидов. И в а н о в, Ф а б р и к а н т (Sur la preparation des sulfanyl- et homosulfanyl-amides furfuryles dans le groupe amide. I v a n o f f T c h., F a b r i k a n t A.), Докл. Болгар. АН, 1954, **7**, № 1, 21—24 (франц.; рез. русс.)

В поисках физиологически активных в-в синтезированы 5-бром-2-фурфуриламин (I) и N'-2-(5-бром-)-фурфурилсульфаниламид (II). I получен восстановлением 0,1 моля оксима 5-бромфурфурола действием 460 *г* 2,5%-ной амальгамы Na в 30 *г* CH_3COOH, выход

70%, т. кип. 72—73°/25 *мм*; **II**, выход 62%, т. пл. 149,5—150,5° (из воды), получен кипячением 2 часа 0,1 моля N-ацетилсульфанилхлорида, т. пл. 149°, с 0,1 моля **I** в 250 *мл* ацетона в присутствии 8,5 *г* $NaHCO_3$ и гидролизом образующегося N-2-(5-бром)-фурфурил-N-ацетилсульфониламида, выход 65%, т. пл. 135—136° (из сп.), 14%-ным р-ром NaOH. Попытки получения гомосульфаниламидов, исходя из N-ацетилгомосульфанилхлорида и фурфуриламина или **I**, не увенчались успехом. При взаимодействии α-бромметилфурана с ацетильным производным гомосульфаниламида (**III**) получено не плавящееся до 250° в-во, по составу отвечающее дифурфурилированному производному **III**. Д. В.

61533. Синтез окситетрагидропирана и продуктов его превращений. Фарберов М. И., Тепеницына Е. П., Щемякина Н. К., Ж. общ. химии, 1955, № 125, 133—136; Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 5, 793—796

Описан новый синтез некоторых производных тетрагидропирана. Р-цией алилкарбинола (**I**) с CH_2O синтезирован 4-окситетрагидропиран (**II**), окисленный в тетрагидро-γ-пирон (**III**). Бекмановской перегруппировкой оксима **III** (**IV**) получен лактам β-этоксипропионовой к-ты (**V**). Попытки полимеризации **V** не увенчались успехом. Дегидратацией **II** $KHSO_4$ получен 2,3-дигидро-α-пиран (**VI**), гидрированный в тетрагидропиран (**VII**). Предположено, что первичным продуктом р-ции в синтезе **II** является пентатриол-1,3,5, замыкающийся в присутствии к-т во **II**. Смесь 72 *г* **I**, 73 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O и 2,2 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,82) нагревают 3 часа, нейтр. р-р разгоняют и получают **II**, выход 74,8%, т. кип. 190°/760 *мм*, 97—97,5°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4612, d_4^{20} 1,0708; дибензоат, т. пл. 155,5—160° (из сп.). Окисляют 177 *г* **II** р-ром 360 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 200 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,81) и 1500 *мл* воды (6 час., т-ра $<30°$) и извлекают дихлорэтаном **III**, выход 26,8%, т. кип. 67—68°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510, d_4^{20} 1,0844; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186,5—187° (из сп.). 40 *г* **III** и 35 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в смеси 60 *мл* спирта с 320 *мл* воды нагревают до 75°, перемешивают 24 часа и из нейтрализованного р-ра извлекают эфиром **IV**, выход 100%, т. кип. 99—100°/6 *мм*, т. пл. 87,5°. Нагревают смесь 70 *г* **II** с 70 *г* $KHSO_4$, отгоняя азеотропную смесь **VI** с водой с т. кип. 78—80° и выделяют **VI**, выход 57,2%, т. кип. 93°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480, d_4^{20} 0,9394. Гидрированием 20,2 *г* **VI** над 2 *г* 5%-ного Pd/C получают **VII**, выход 100%, т. кип. 87,5°/764 *мм*, $n^{20}D$ 1,4205, d_4^{20} 0,8853. В р-р 11,5 *г* **IV** в 70 *мл* 5 н. р-ра NaOH добавляют при 100° 19 *г* *n*-толуолсульфохлорида и извлекают $CHCl_3$ **V**, выход 20%, т. кип. 165°/15 *мм*. **V** получают также взаимодействием 25 *г* **IV** в 50 *мл* $C_2H_4Cl_2$ с 18 *мл* 25%-ного олеума, выход 30%. Д. В.

61534. К изучению тиопирилиевых солей. Вицингер, Ульрих (Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze. Wizinger R., Ulrich P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 207—216 (нем.)

Синтезированы и изучены зависимость между строением и цветом перхлоратов триарилзамещ. тиопирилия (**Iа—с**) **Iа—л** синтезированы действием Na_2S на соответствующие производные пирилия (**IIа—л**) в $(CH_3)_2CO$. К р-ру 0,82 *г* **IIа** в 40 *мл* $(CH_3)_2CO$ прибавляют р-р 1 *г* Na_2S в 10 *мл* воды, через 30 мин. подкисляют 10 *мл* 20%-ного р-ра $HClO_4$, разбавляют 40 *мл* воды и через 2 часа выделяют **Iа**, т. пл. 210—211° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получают **Iб**, т. пл. 214—215°; **Iв**, т. пл. 148—150°; **Iг**, т. пл. 228—230°; **Iд**, т. пл. 292—293°; **Iе**, т. пл. 238—240°; **Iж**, т. пл. 247—249°; **Iз**, т. пл. 265—266°; **Iи**, т. пл. 264—265°; **Iк**, т. пл. 300°; **Iл**, т. пл. 256—257°. Приведены $\lambda, \lambda_{макс}$ (в лед. CH_3COOH) в *mμ* и цвет уксуснокислого р-ра **I** и **II**. Показано, что углубление окраски от введения заместителей более заметно в ряду **I**, чем **II**. При действии на **Iж** CH_3NH_2 получен перхлорат N-метил-2,6-дифенил-4-диметиламинофенилпиридиния (**III**), т. пл. 262—263° (из сп.). Конденсацией α- или γ-метилпирилиевых солей с альдегидами и кетонами получены стириловые производные замещ. солей пирилия (**II м—с**), которые действием Na_2S превращены в производные тиопирилия (**I м—с**). Кипятят 20 мин. 0,7 *г* **IIт**, 0,4 *г* *n*-диметиламинобензальдегида (**IV**) в 20 *мл* $(CH_3)_2CO$ и получают **IIм**, т. пл. 272° (из лед. CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$, 1 : 1).

I X = S; **II** X = O; **а** R = R′ = R″ = C_6H_5; **б** R = R″ = C_6H_5, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*n*; **в** R = $C_6H_4OCH_3$-*n*, R′ = R″ = C_6H_5; **г** R = R″ = $C_6H_4OCH_3$-*n*; R′ = C_6H_5; **д** R = R′ = R″ = $C_6H_4OCH_3$-*n*; **е** R = R′ = $C_6H_4OCH_3$-*n*, R″ = C_6H_5; **ж** R = R″ = C_6H_5, R′ = $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*; **з** R = $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*, R′ = R″ = C_6H_5; **и** R = R″ = $C_6H_4(CH_3)_2$-*n*, R′ = C_6H_5; **к** R = R′ = R″ = $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*; **л** R = R′ = $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*, R″ = C_6H_5; **м** R = R″ = C_6H_5, R = —CH = CH-$C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*; **н** R = —CH = CH — $C_6H_4OCH_3$-*n*, R′ = R″ = C_6H_5; **о** R = —CH — CH — $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*, R′ = R″ = C_6H_5; **п** R = —CH = CH — $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*, R′ = R″ = $C_6H_4OCH_3$-*n*; **р** R = —CH = C$(C_6H_4OCH_3\text{-}n)_2$, R′ = R″ = C_6H_5; **с** R = R″ = —CH = CH—$C_6H_4N(CH_3)_2$-*n* R′ = C_6H_5; **т** R = R″ = C_6H_5, R′ = CH_3; **III** X = CH_3N —, R = R″ = C_6H_5, R′ = $C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*

0,9 *г* **IIм** суспензируют в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$, прибавляют р-р 1 *г* Na_2S в 10 *мл* воды, подкисляют через 2 мин. 10 *мл* 20%-ной $HClO_4$, разбавляют 100 *мл* воды и через 5 час. выделяют **Iм**, т. пл. 275—280° (из лед. CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$, 1 : 1). Аналогично из **IIн** получают **Iн**, т. пл. 255° (разл.; из лед. CH_3COOH), из **IIо** — **Iо**, т. пл. 266—267° (из лед. CH_3COOH). 0,9 *г* сульфоацетата 2-метил-4,6-дианизилпирилия и 0,4 *г* **IV** кипятят 30 мин. в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, приливают р-р 0,5 *г* $NaClO_4$ в 5 *мл* лед. CH_3COOH и получают **IIп**, т. пл. 268° (из лед. CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$, 1 : 1). Из **IIп** получают **Iп**, т. пл. 252—253° (из $CH_3CO)_2O$), аналогично из **IIр** получают **Iр**, т. пл. 186—188° (из лед. CH_3COOH). Из 1 *г* перхлората 2,6-диметил-4-фенилпирилия и 2 *г* **IV** в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают **IIс** и из **IIс** — **Iс**. Т. К.

61535. Синтезы некоторых производных изокумаринкарбоновых-3- и 4-кислот. Ито (Isocoumarin-3-及び 4-carboxylic Acid の鹽基性誘導體の合成 . 伊藤磯雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc., Japan, 1954, **74**, № 10, 1084—1085 (япон.; рез. англ.); 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 62—65 (япон.)

Навеску 5 *г* $C_6H_4COOC(COR) = CH$ (**I**) (R = OH, **Iа**) нагревают 1 час при 60—70° с 9,3 *г* $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ удаляют, получают 5,1 *г* **I** (R = Cl, **II**), т. пл. 126—128° (разл.). К 3,5 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в C_6H_6 добавляют по каплям при 0° **II** в 50 *мл* сухого C_6H_6, оставляют на 12 час., при перегонке получают **I** (R = $(C_2H_5)_2N$, **III**), т. кип. 191°/0,04 *мм*; при восстановлении 3 *г* **III** в 10 *мл* спирта над 0,2 *г* Pt (из PtO_2) получают 2,5 *г* 3,4-дигидропроизводного (ДГП) **III**, т. кип. 174°/0,09 *мм*. Аналогично получают **I** (R = $(CH_3)_2N$, **IV**), т. пл. 84°, и ДГП **IV**, т. кип. 164°/0,2 *мм*. 0,2 *г* **Iа** и 0,25 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ в 5 *мл* ксилола кипятят 24 часа, удаляют ксилол в вакууме, остаток извлекают эфиром, упаривают, получают 0,25 *г* **I** (R = $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, **V**) в виде масла; пикролонат, т. пл. 173° ДГП **V** (**VI**), масло; пикролонат, т. пл. 98°. Аналогично синтезированы **I** (R = $(CH_3)_2CH_2CNH_2O$, **VII**), масло; пикролонат, т. пл. 216° (разл.), ДГП **VII**, масло; ди-

пикролонат, т. пл. 124° (разл.). Получены в-ва общей ф-лы $C_6H_4 — CO — O — CH = CCOR$ (приводится R): Cl, т. пл. 118°; $(C_2H_5)_2N$ (**VIII**), т. пл. 101°; ДГП **VIII**, т. кип. 184°/0,2 *мм*, т. пл. 78°; $(CH_3)_2N$ (**IX**), т. пл. 94°, ДГП **IX**, т. пл. 113°; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$ (**X**), масло, пикролонат, т. пл. 202° (разл.). ДГП **X** (**XI**), масло; пикролонат, т. пл. 152° (разл.); $(CH_3)_2NCH_2CH_2O$ (**XII**), масло, HCl-соль, т. пл. 199° (разл.), ДГП **XII** (**XIII**), масло, пикролонат, т. пл. 165° (разл.) **VI**, **VII**, **XI** и **XIII** парализующе действуют на язык и не обладают (или обладают незначительной) гипнотич. активностью.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 11636. K. Kitsuta

61536. Метилирование флавонолов в ядро. **Джаин, Сешадри** (Nuclear methylation of flavonols. Jain A. C., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12B**, № 11, 564—565 (англ.)

При конденсации по Аллану — Робинзону 3-метил-2-окси-ω,4,6-триметоксиацетофенона с ангидридами и Na-солями C_6H_5COOH, анисовой и вератровой к-т

I-IX, XVIII-XX   X-XII

I $R = R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_2 = R_5 = R_6 = H$; **II** $R = R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_2 = R_5 = H$; $R_6 = OCH_3$; **III** $R = R_1 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_2 = H$, $R_5 = R_6 = OCH_3$; **IV** $R = R_4 = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$; **V** $R = R_4 = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = H$; $R_6 = OCH_3$; **VI** $R = R_4 = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_5 = R_6 = OCH_3$; **VII** $R = R_1 = R_3 = R_5 = R_6 = H$; $R_2 = R_4 = CH_3$; **VIII** $R = R_1 = R_3 = R_5 = H$; $R_2 = R_4 = CH_3$; $R_6 = OCH_3$; **IX** $R = R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = CH_3$; $R_5 = R_6 = OCH_3$; **X** $R = R' = H$; **XI** $R = H$; $R' = OCH_3$; **XII** $R = R' = OCH_3$; **XIII** $R = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$; **XIV** $R = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$; $R_6 = OH$; **XV** $R = CH_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = R_6 = OH$; **XVI** $R = R_3 = R_5 = R_6 = H$; $R_1 = R_2 = R_4 = CH_3$; **XVII** $R = R_5 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_6 = OCH_3$; **XVIII** $R = R_3 = R_5 = H$; $R_1 = R_2 = R_4 = CH_3$; $R_6 = OCH_3$; **XIX** $R = R_3 = H$; $R_1 = R_2 = R_4 = CH_3$; $R_5 = R_6 = OCH_3$; **XX** $R = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; $R_5 = R_6 = OCH_3$

соответственно получают триметиловый эфир 8-метилгалангина (**I**), т. пл. 159—160°, тетраметиловый эфир 8-метилкемферола (**II**), т. пл. 191—192°, и пентаметиловый эфир 8-метилкверцетина (**III**), т. пл. 220—221°. Из С-метил-ω-метилфлорацетофенона при аналогичных конденсациях получают смесь 8-метильных производных: (**IV**), т. пл. 235—237°, (**V**), т. пл. 228—229°, (**VI**), т. пл. 236—238°, и 6-метильных производных: (**VII**), т. пл. 274—275°, (**VIII**), т. пл. 276—277°, (**IX**), т. пл. 263—264°, строение которых доказывают исчерпывающим метилированием и деметилированием. При окислении α-метоксихалконов: (**X**), т. пл. 114—115°, (**XI**), т. пл. 134—135°, (**XII**), т. пл. 146—147°, SeO_2 соответственно получают **I**, **II** и **III**. При деметилировании **I**, **II**, **III** действием HJ (*d* 1,7) получают 8-метилгалангин (**XIII**), т. пл. 264—265°, 8-метилкемферол (**XIV**), т. пл. 284—286°, и 8-метилкверцетин (**XV**), т. пл. 304—305°; метилирование **XIII**, **XIV**, **XV** приводит к исходным в-вам. При метилировании 7-окси-3-метоксифлавона избытком CH_3J с K_2CO_3 в CH_3OH или CH_3ONa метилирования ядра не происходит и получают 3,7-диметоксифлавон, т. пл. 125—126°, а из 3-метилового эфира галангина образуется 3,7-диметиловый эфир 6-метилгалангина (**XVI**), т. пл. 165—166°; ацетат, т. пл. 183—184°. При метилировании 3,4′-диметилового эфира кемферола получают тетраметиловый эфир 6-метилкемферола (**XVII**), т. пл. 163—164°, 3,7,4′-триметиловый эфир кемферола, т. пл. 154—155°, и в-во с т. пл. 139—140°. Синтезированное ранее (см. РЖХим, 1954, 14500) при метилировании кемферола и 4′-метилового эфира кемферола CH_3J, K_2CO_3 в CH_3OH в-во с т. пл. 175—176° оказалось 3,7,4′-триметиловым эфиром 6-метилкемферола (**XVIII**). В результате метилирования кверцетина (Perkin, J. Chem. Soc., 1913, **103**, 1632) получают 3,7,3′,4′-тетраметиловый эфир 6-метилкверцетина (**XIX**), выход 15%, т. пл. 183—184°; ацетат, т. пл. 179—180°. При метилировании в жестких условиях **XIX** дает пентаметиловый эфир 6-метилкверцетина (**XX**), т. пл. 164—165°. Н. Ш.

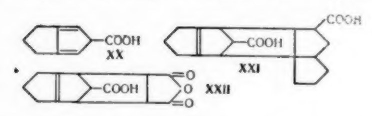
61537. Фотохимическая реакция *о*-хинондиазидов. Сообщение VI. О фотосинтезе производных циклопентадиена и пиррола. **Зюс, Мёллер** (Über die Lichtreaktion der o-chinondiazide VI. Mitteilung Über die Photosynthese von Cyclopentadien — und Pyrrolabkömmlingen. Süs Oskar, Möller Karl), Liebigs Ann. Chem., 1955, **593**, № 2, 91—126 (нем.)

Фотохим. р-ция (ФР) *о*-хинондиазидов (см. РЖХим, 1954, 10480; Сообщение V РЖХим, 1954, 37667), ведущая к образованию соединений, содержащих изоциклич. или гетероциклич. пятичленное кольцо, используется для получения соединений следующих типов: производных индена, замещ. в бензольном кольце; соединений, содержащих циклопентадиеновое кольцо, конденсированное с гетероциклами; замещ. индолов, азаиндолов и пирролкарбоновых к-т; бициклооктадиена и его производных; циклопентенофенантренов, со стероидоподобными заместителями. ФР 2,3-пиридинхинондиазида-(3) $O = CN = CHCH = CHC = N_2$ (**I**) получена пирролкарбоновая-2 к-та (**II**). Синтезированы замещ. *о*-оксиамины ряда нафталина, бензтиазола, хинолина, нафтиридина, пиридина и гидриндена. К р-ру 7,2 *г* 6-метил-1-амино-2-оксинафталина в 300 *мл* спирта добавляют р-р 4 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ в 120 *мл* лед. CH_3COOH, затем 40 *мл* 2 н. р-ра $NaNO_2$, выпаривают при 40° досуха. Остаток обрабатывают 200 *мл* теплого абс. C_6H_6 и из фильтрата выделяют 6-метил-1,2-нафтохинондиазид-(1) (**III**), выход 5 *г*, т. пл. 46—47° (из бзн. и обработка 10%-ной Na_2CO_3). Р-р 5,6 *г* диазида в 350 *мл* лед. CH_3COOH + 800 *мл* воды облучают при охлаждении дуговой лампой 12 час. и упариванием при 40° получают 5-метилинденкарбоновую-1 к-ту (**IV**), выход 2,5 *г*, т. пл. 195—196° (переосаждение из $NaHCO_3$ и из бзл.), декарбоксилирование которой приводит к 5-метилиндену (**V**), т. кип. 90°/17 *мм*. Из 7-хлор-2-оксинафталина и диазотированного анилина получают азокраситель, т. пл. 149° (из диоксана), восстановление последнего $Na_2S_2O_4$ в щел. среде приводит к 7-хлор-1-амино-2-оксинафталину, т. пл. 204—205° (из водн. сп.), из которого аналогично **III** получают 7-хлор-1,2-нафтохинондиазид-(1), выход 1,5 *г*, т. пл. 150° (разл., из CH_3OH). Р-р 5,6 *г* диазида облучают 13 час. аналогично получению **IV** и выделяют 3,1 *г* неочищ. 6-хлоринденкарбоновой к-ты, т. пл. 224—225° (разл. из водн. сп.). Из к-ты аналогично **V** получают 6-хлоринден, т. кип. 108—109°/17 *мм*, т. пл. 8—9°. Смесь 40 *г* 1,5-динитро-2,6-дихлорнафталина, 80 *г* ацетамида и 40 *г* безводн. CH_3COONa нагревают (180°, 3 часа), добавляют 900 *мл* 1,5%-ного р-ра NaOH, доводят до кипения, подкислением фильтрата получают 1,5-динитро-6-хлор-2-нафтол, выход 18 *г*, т. пл. 214° (разл., из диоксана), 10 *г* взвеси последнего в 60 *мл* спирта + 60 *мл* $HOCH_2CH_2OCH_3$ гидрируют над скелетным Ni и выделяют добавлением HCl хлоргидрат (ХГ), из которого (р-ром Na_2CO_3) получают 1,5-диамино-6-хлор-2-нафтол, выход 6 *г*,

т. пл. 168°. К р-ру 2,7 *г* диамина в 45 *мл* $HOCH_2CH_2 \cdot OCH_3$ добавляют 2 *мл* изоамилнитрита, затем (5 мин., 10—15°) 10 *мл* 15%-ной HCl и через 10 мин. добавляют 160 *мл* воды и 20%-ный р-р CH_3COONa (конго), выделяют 6-хлор-5-амино-1,2-нафтохинондиазид-(1), выход 0,2 *г*, т. пл. 152—153° (разл., из бзл.). 0,19 *г* диазида в 800 *мл* воды + 10 *мл* 15%-ной HCl облучают при 50°, выход ХГ 4-хлор-5-аминоинденкарбоновой-1 к-ты 0,1 *г*, иглы (из разб. HCl). Из 2-оксинафталинкарбоновой-6 к-ты (VI) и диазатированного анилина получают 1-бензол-*азо*-2-оксинафталинкарбоновую-6 к-ту, т. пл. 282° (разл., из сп.-диоксана), восстановление которой $Na_2S_2O_4$ в щел. среде приводит к 1-амино-2-оксинафталинкарбоновой-6 к-те (VII), постепенное разложение с потемнением выше 200°. К 10,15 *г* VII, 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$, 32 *мл* 16%-ной HCl по каплям прибавляют 25 *мл* 2 н. $NaNO_2$, через 2 часа получают 8,3 *г* 1,2-нафтохинондиазид-(1)-карбоновой 6 к-ты (VIII), т. разл. 166° (из диоксана). Р-р 1 *г* VIII в 150 *мл* лед. CH_3COOH облучают 2,5 часа и выделяют 0,6 *г* индендикарбоновой-1,5 к-ты, т. пл. 259—260° (разл., из диоксана). Из к-ты аналогично получению V синтезируют инденкарбоновую-5 к-ту (очистка переосаждением из $NaHCO_3$), т. пл. 157—158° (из водн. сп.). Восстановлением азокрасителя из анилида VI и диазотированного анилина получен анилид VII, т. пл. 214—215°. Из 4 *г* анилида, аналогично получению III (р-р кратковременно нагревают до 50—60° и охлаждают), получают анилид VIII, выход 3 *г*, темнеет при 160°, т. разл. 265° (из диоксана). Р-р 2,5 *г* анилида в 1 *л* лед. CH_3COOH + 50 *мл* воды облучают до исчезновения способности к азосочетанию, получают 5-моноанилид 1,5-индендикарбоновой к-ты, выход 1,7 *г*, т. пл. 162—163° (разл., переосаждение из $NaHCO_3$). Аналогично из р-ра 21,5 *г* Na-соли 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты в 430 *мл* воды + 20 *мл* 32%-ной HCl получают инден-1-карбокси-4-сульфокислоту (IX), выход 10,3 *г*, кристаллы (из р-ра NaCl). Р-р 6 *г* этилового эфира 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты облучают аналогично получению IV (4 часа), получают этиловый эфир IX (4-эфир), выход 4,5 *г*, т. пл. 184—185° (из воды + сп.). Из 7 *г* 7-амино-8-оксихинолин-5-сульфокислоты, 12 *мл* воды, р-ра 2,1 *г* $NaNO_2$ и 0,7 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ в 8 *мл* воды, после добавления (30 мин.) 2,5 *мл* конц. HCl получают 7,8-хинолинхинондиазид-(7)-5-сульфокислоту, выход 5,29 *г*, т. пл. 175—176° (разл., из разб. HCl). Р-р 2,4 *г* сульфокислоты в разб. HCl облучают УФ-лампой, выпаривают при 30—40° досуха и получают пиридиноциклопентадиен-7-карбокси-5-сульфокислоту N = CHCH = CHCH = CHCH(COOH)CH = $CHSO_3H$, выход 0,8 *г*, т. разл. 288° (из воды). К р-ру 11 *г* 6-окси-2-фенилбензтиазола в 600 *мл* лед. CH_3COOH, при 50° добавляют по каплям 9 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$, через 1,5 часа добавляют воду, фильтруют и нитрозопроизводное в 26,4 *мл* 1%-ного р-ра $NaNHSO_3$ + 85 *мл* воды перемешивают 3 часа, добавляют 30 *мл* 8%-ного р-ра NaOH, перемешивают 2 часа, добавляют избыток (10 *мл*) 50%-ной H_2SO_4 и получают 7-амино-6-окси-2-фенилбензтиазол-4-сульфокислоту, выход 0,4 *г* (из воды). 0,4 *г* аминокислоты в 3 *мл* лед. CH_3COOH+1 *мл* воды обрабатывают 0,25 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$, через 5 мин. добавляют 3 *мл* конц. H_2SO_4, осадок растворяют в воде (50°), добавляют 17 *мл* конц. HCl, получают 0,24 *г* 2-фенилбензтиазол 6,7-хинондиазид-(7) 4-сульфокислоты с 1,5 моля воды. Р-р диазида в разб HCl облучают (~0°) и выделяют 2′-фенил-(тиазолил-4′,5′-1,2-циклопентадиен)-3-карбокси-5-сульфокислоту. Взвесь 8 *г* 7-хлор-4-оксихинолина в 80 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) кипятят 1 час, выливают в 200 *мл* ледяной воды, получают 3-нитро-4-окси-7-хлорхинолин, выход 7,5 *г*, т. пл. 352—355° (разл., из $HCON(CH_3)_2$), 2,3 *г* которого гидрируют в 100 *мл* 50%-ного CH_3OH + 5 *мл* 2 н. р-ра NaOH над 3 *г* скелетного Ni. Добавлением конц. HCl получают 1,2 *г* ХГ 3-амино-4-окси-7-хлорхинолина. 1,2 *г* ХГ в 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 20 *мл* 15%-ной HCl обрабатывают 1 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$. Получают 0,6 *г* 7-хлорхинолин-3,4-хинондиазида-(3), т. пл. 160° (разл.). Из 0,25 *г* диазида аналогично получению IV (облучают 1 час, ~ 0°) выделяют 6-хлориндолкарбоновую-3 к-ту (разл. при 195—220°). При нагревании выше т-ры разл. дает 6-хлориндол, т. пл. 90° (из бзн.). Из 28 *г* 4-метил-2-аминобензойной к-ты и метазоновой к-ты (X) (из 20 *г* CH_3NO_2) конденсацией по методу Бахмана (J. Amer Chem. Soc., 1947, 69, 365) получают 4-метил-2-(β-нитроэтилиден)-аминобензойную-1 к-ту, выход 30 *г*, т. пл. 217° (разл.). Из 30 *г* к-ты, $(CH_3CO)_2O$ и безводн. CH_3COONa (100—105°, кипятят 10 мин.) получают 10 *г* 7-метил-3-нитро-4-оксихинолина, т. пл. 350° (разл., из $HOCH_2CH_2OCH_3$ + $HCON(CH_3)_2$), 8 *г* которого гидрируют в 120 *мл* CH_3OH + 2,5 *мл* конц. NH_4OH над 5 *г* скелетного Ni. Добавляют 6 *мл* конц. HCl, получают 8 *г* ХГ 7-метил-3-амино-4-оксихинолина, потемнение без плавления при 270—280°. 8 *г* ХГ в разб. HCl обрабатывают $NaNO_2$ и выделяют (Na_2CO_3) 6,5 *г* 7-метилхинолин-3,4-хинондиазида-(3), т. пл. 153° (разл., из сп.). Из 2 *г* диазида аналогично IV (5 час.) получают 1,5 *г* 6-метилиндолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 210° (разл., из сп. + вода). К-ту нагревают выше т-ры плавления и выделяют 6-метилиндол, т. пл. 15°. 20 *г* 3-нитро-4-циандифенила, 70 *мл* конц. H_2SO_4, 100 *мл* воды и 70 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, по охлаждении получают 13,9 *г* 3-нитродифенилкарбоновой-4 к-ты, т. пл. 196°. 100 *г* к-ты гидрируют в 150 *мл* спирта на скелетным Ni, получают 6,8 *г* 3-аминодифенилкарбоновой-4 к-ты, т. пл. 219—220° (из сп.). К р-ру X (из 13,4 *г* NaOH, 27 *мл* воды и 13,4 *г* CH_3NO_2) добавляют р-р 21,3 *г* аминокислоты в 200 *мл* воды + 15 *мл* конц. HCl и отфильтровывают 24 *г* 3-(β-нитроэтилиден)-аминодифенилкарбоновой-4 к-ты (разл. при 188—190°), 14,5 *г* которой при нагревании в $(CH_3CO)_2O$ с безводн. CH_3COONa (<120°) дают 8 *г* 7-фенил-3-нитро-4-оксихинолина, т. пл. 337—338° (разл.). Нитросоединение восстанавливают в щел. р-ре $Na_2S_2O_4$ и выделяют ХГ 7-фенил-3-амино-4-оксихинолина, выход 2,3 *г* (из 2,5 *г*), т. пл. 292—294° (из разб. HCl). Из 2,3 *г* ХГ в в $HCON(CH_3)_2$, р-ра $NaNO_2$ и разб. HCl при ~0° выделяют 1,7 *г* 7-фенилхинолинхинон-(3,4)-диазида-(3), т. пл. 155° (из $HOCH_2CH_2OCH_3$). Р-р 2 *г* диазида облучают аналогично VIII и получают 1,3 *г* 6-фенилиндолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 235° (из $HOCH_2CH_2OCH_3$+вода). Нагреванием 1 *г* к-ты до 250° получают 0,5 *г* 6-фенилиндола, т. пл. 160—161° (из ацетона). К взвеси 11,7 *г* 4-карбометокси-2-аминобензойной к-ты в 350 *мл* 16%-ной HCl добавляют 400 *мл* воды и при перемешивании р-р X (из 9 *г* CH_3NO_2), через 5—6 час. получают 13 *г* 4-карбометокси-2-(β-нитроэтилиден)-аминобензойной к-ты, т. пл. 216° (разл., из диоксана-воды). 13 *г* к-ты дают циклизацией при обычных условиях (105°) 7 *г* 3-нитро-4-окси-7-карбометоксихинолина, разлагается при 330° (из $HOCH_2CH_2OCH_3$). 6 *г* нитросоединения гидрируют при 65° в CH_3OH над скелетным Ni, получают 4 *г* 3-амино-4-окси-7-карбометоксихинолина, чернеет при 260° (из CH_3OH), который (3 *г*) при обработке в разб. HCl р-ром $NaNO_2$ дает 2 *г* 7-карбометоксихинолин-3,4-хинондиазида-(3), т. пл. 275° (разл., из CH_3OH). Из 0,6 *г* диазида аналогично получению IV (2,5 часа) выделяют 0,5 *г* монометилового эфира (6)-индолдикарбоновой-3,6 к-ты, т. пл. 243° (разл., из сп.). Нагреванием эфира выше т-ры плавления получают метиловый эфир индолкарбоновой-6 к-ты, т. пл.

78—79°. Смесь 32,5 *г* 1-хлор-4-нитробензолкарбоновой-3 к-ты, 15,5 *г* фенола, 0,25 *г* порошка Cu, 21 *г* безводн. K_2CO_3 и 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают (160°, 4,5 часа) с отгонкой выделяющейся воды, выделяют (H_2SO_4) 20 *г* 1-фенокси-4-нитробензолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 157° (из 30%-ной CH_3COOH). 70 *г* к-ты гидрируют в р-ре 600 *мл* спирта + 25 *мл* конц. р-ра NH_3 над Ni, выделяют хлоргидрат 1-фенокси-4-аминобензолкарбоновой-3 к-ты (**XI**), выход 66 *г*, свободное основание (Na_2CO_3), т. пл. 148° (из воды). Из 64 *г* **XI** в 1,4 *л* воды + 100 *мл* конц. HCl, **X** (из 32 *г* CH_3NO_2) при 40° и 12—18 час. при ~20° получают 50 *г* 1-фенокси-4-(β-нитроэтилиден)-аминобензолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 159° (разл.), которая при обработке лед. CH_3COOH и CH_3COONa (кипятят 10 мин.) дает 22 *г* 6-фенокси-3-нитро-4-оксихинолина, т. разл. 342—344° (из $HOCH_2CH_2OCH_3$). 5 *г* в-ва гидрируют в CH_3OH + NH_3, выделяют 4,5 *г* ХГ 6-фенокси-3-амино-4-оксихинолина, чернеет при 260°. При обработке 2,9 *г* ХГ $NaNO_2$ получают 1,8 *г* 6-феноксихинолин-3,4-хинондиазида-(3) (разл. 141°; из бзл.). Из 0,2 *г* диазида аналогично **IV** получают 0,17 *г* 5-феноксииндолкарбоновой-3 к-ты, выход 0,17 *г*, т. пл. 198° (разл., из CH_3OH + H_2O). Нагреванием к-ты выше т-ры плавления получен 5-феноксииндол, т. пл. 118—119° (из CH_3OH + вода). К р-ру 185 *г* 4-амино-1-нитробензолкарбоновой-2 к-ты в 7,5 *л* 16%-ной HCl добавляют при 17° р-р 82,5 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды, затем 8,5 *г* измельченной $CuCl_2$, через р-р (при 12°), пропускают сильный ток SO_2, получают 170 *г* 1-нитробензол-2-карбокси-4-сульфохлорида, т. пл. 183° (осаждение водой из лед. CH_3COOH). 43,2 *г* сульфохлорида и 21,6 *г* C_6H_5OK в 80 *мл* диоксана перемешивают до прекращения р-ции, подкисляют на конго разб. H_2SO_4, получают 21 *г* фенилового эфира 4-нитро-3-карбоксибензолсульфокислоты, т. пл. 160°. 120 *г* к-ты гидрируют (50°, сп. скелетным Ni), получают 101 *г* фенилового эфира 4-амино-3-карбоксибензолсульфокислоты, выход 101 *г*, т. пл. 195—196°. Из 14,5 *г* аминокислоты, лед. CH_3COOH + +16%-ной HCl и **X** (60—70°) через 18 час. отфильтровывают 12 *г* фенилового эфира 4-(β-нитроэтилиден)-амино-3-карбоксибензолсульфокислоты, выход 12 *г*, т. пл. 192° (разл.). Из 12,8 *г* эфира, $(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa получают 4,7 *г* фенилового эфира 3-нитро-4-оксихинолинсульфокислоты-6, т. пл. 293° (из $HOCH_2CH_2OCH_3$). При восстановлении 10 *г* эфира $Na_2S_2O_4$ получают 7 *г* фенилового эфира 3-амино-4-оксихинолин-6-сульфокислоты, т. пл. 283°. 7,5 *г* аминоэфира обрабатывают $NaNO_2$ и получают 6 *г* фенилового эфира хинолин-3,4-хинондиазид-(3)-6-сульфокислоты, т. пл. 142° (разл., из сп.). Из 0,6 *г* аналогично **IV** (2 часа) получают 0,6 *г* фенилового эфира индол-3-карбокси-5-сульфокислоты, т. пл. 242° (разл., сп.). К 16 *г* 55%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ постепенно добавляют 10,8 *г* 1-нитробензол-2-карбокси-4-сульфохлорида, затем немного 16%-ной HCl, получают 6 *г* 1-нитробензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-диметиламида) (**XII**), т. пл. 201—202° (из воды). 15 *г* **XII** гидрируют в разб. р-ре $NaHCO_3$ над скелетным Ni, получают 11 *г* 1-аминобензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-диметиламида) (**XIII**), т. пл. 206—208°. Из 40 *г* **XIII**, 16%-ной HCl и **X** (из 24 *г* CH_3NO_2) получают 45 *г* 1-(β-нитроэтилиден)-аминобензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-диметиламида) (**XIV**), т. пл. 253° (разл.). Из 14,4 *г* **XIV**, $(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa получают 4,5 *г* 3-нитро-оксихинолин-6-сульфо-(N-диметиламида) (**XV**), т. пл. 342° (разл., из $HOCH_2CH_2OCH_3$+ +$HCON(CH_3)_2$). 3 *г* **XV** гидрируют (спирт, NH_3, скелетный Ni), получают 1,2 *г* 3-амино-4-оксихинолин-6-сульфо-(N-диметиламида), т. пл. 260° (нерезко). При обработке амида $NaNO_2$ получают 0,7 *г* хинолин-3,4-хинондиазид-(3)-6-сульфо-(N-диметиламида), т. пл. 150° (разл., из $HOCH_2CH_2OCH_3$). Из 0,1 *г* амида аналогично **IV** получают индол-3-карбокси-5-сульфо-(N-диметиламид), т. пл. 233° (разл., из водн. сп.). По аналогии с изложенными способами получения (**XII—XV**) синтезированы следующие соответствующие им соединения: 1-нитробензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-бутиламид), т. пл. 165—167°, хлоргидрат 1-аминобензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-бутиламида), плавится нерезко ~180° (разл.), 1-(β-нитроэтилиден)-аминобензол-2-карбокси-4-сульфо-(N-бутиламид), т. пл. 177° (разл.) и 3-нитро-4-оксихинолин-6-сульфо-(N-бутиламид), т. пл. 303—305° (разл.). Восстановление амида гидросульфитом Na (Na_2CO_3) приводит к 3-амино-4-оксихинолин-6-сульфо-(N-бутиламиду), т. пл. нерезко ~230° (почернение). Из 3 *г* аминоамида действием $NaNO_2$ получают 2,1 *г* хинолин-3,4-хинондиазид-(3)-6-сульфо-(N-бутиламида). 0,12 *г* диазида облучают в разб. HCl и получают индол-3-карбокси-5-сульфо-(N-бутиламид), т. пл. 237° (разл., из сп.). Р-р 0,5 *г* хинальдин-3,4-хинондиазида-(3) в 4 *мл* лед. CH_3COOH и 40 *мл* воды облучают 1,5 часа (<0°). Получают 0,22 *г* 2-метилиндолкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 175—176° (из разб. CH_3OH). К-ту декарбоксилируют при 170°, получают 2-метилиндол, т. пл. 58—59° (из бзн.). В 15 *мл* конц. HNO_3 (*d* 1,41) вносят 1,8 *г* 2,4-диоксихинолина, нагревают (100°, 10 мин.), выливают в 75 *мл* воды. Получают 1,7 *г* 3-нитро-2,4-диоксихинолина, т. пл. 241° (из лед. CH_3COOH), при гидрировании которого (50%-ный спирт, NaOH, Ni) выделяют ХГ 3-амино-2,4-диоксихинолина. 3 *г* ХГ в 10 *мл* конц. HCl и 50 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 1,3 *г* $NaNO_2$, получают 1,8 *г* 2-оксихинолин-3,4-хинондиазида-(3), т. пл. 228° (разл.). 1 *г* диазида аналогично **VIII** облучают и получают 2-оксииндол, т. пл. 128° (из воды). 5 *г* 4-окси-1,5-нафтиридина в 100 *мл* HNO_3 (*d* 1,46) кипятят 2 часа и выделяют 3 *г* 3-нитро-4-окси-1,5-нафтиридина, темнеет при 320°, не плавится до 360°. При гидрировании 5 *г* в-ва (50%-ный спирт, NaOH, Ni) получают хлоргидрат 4-окси-3-амино-1,5-нафтиридина, выход 3,5 *г* (из воды + HCl). Основание (действием $NaHCO_3$) темнеет при 268° (разл.). К 1 *г* основания в 30 *мл* горячей $HCON(CH_3)_2$ при ~0° добавляют 1 *мл* изоамилнитрита, затем 10 *мл* 20%-ного спирт. HCl и получают 0,9 *г* ХГ 1,5-нафтиридин-3,4-хинондиазида-(3) (**XVI**) (разл. при 196°). Из 0,3 *г* **XVI** аналогично **IV** (pH 4) получают ХГ 4-*аза*-индолкарбоновой-3 к-ты; полугидрат (из 15%-ной HCl). 10 *г* измельченного 4-окси-3-нитропиридина в 2 *л* абс. спирта гидрируют в автоклаве над скелетным Ni, выделяют 8—9 *г* хлоргидрата 4-окси-3-аминопиридина. Диазосоединение из 2 *г* ХГ, 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$ обрабатывают 2 *мл* изоамилнитрита и получают ХГ пиридин-3,4-хинондиазида-(3), выход 0,9 *г*, т. пл 169° (из абс. сп.). Р-р 2 *г* диазида облучают в разб HCl (3—4 часа), получают 0,36 *г* пирролкарбоновой-3 к-ты (**XVII**), т. пл. 147—148°. Р-р 100 *мг* **XVII** в 3 *мл* CH_3OH + 2—3 капли конц. H_2SO_4 кипятят 1 час, получают метиловый эфир **XVII**, т. пл. 88° (из воды). Нагревание **XVII** (165—170°, затем 190°) дает пиррол. Из 3 *г* 3-нитро-2-оксипиридина при гидрировании в спирте выделяют ~ 2,25 *г* ХГ 3-амино-2-оксипиридина (**XVIII**). Из 1 *г* ХГ в 80 *мл* спирта, 6 *мл* конц. HCl и 5 *мл* изоамилнитрита, получают 0,65 *г* ХГ **I**, т. пл. 159—160° (разл., из сп., осаждение эф.). 3 *г* **XVIII** диазотируют р-ром $NaNO_2$ в разб. HCl и аналогично **VIII** получают 0,45 *г* **II**, т. пл. 204—205° (разл.). **II** с CH_2N_2 дает метиловый эфир, т. пл. 72—73°. В р-р 178 *г* 5-оксигидриндена в 1780 *мл* 1 н. NaOH добавляют (10 мин., 0—5°) диазораствор из 298 *г* *n*-$H_2NC_6H_4SO_3Na$, перемешивают 2 часа при ~20°, подкисляют CH_3COOH, получают 5-оксигидринден-(6)-азобензол (1′)-4′-сульфокислоту, выход 183 *г*, оранжевые пластинки (из воды). 20 *г* к-ты гидрируют в водн. спирте над скелетным Ni, получают 6,6 *г* 5-окси-

6-аминогидриндена, при обработке которого $NaNO_2$ в разб. HCl выделяют 21,4 *г* гидринден-5,6-хинондиазида-(6) (**XIX**), т. разл. 140—141° (из сп.-эф.). Р-р 6 *г* **XIX** в 2,4 *л* воды облучают при ~0°, осадок отфильтровывают. Из 36 *г* **XIX** получают 18 *г* осадка, который обрабатывают 500 *мл* 10%-ного р-ра $NaHCO_3$, фильтрат подкисляют, осадок кипятят с 320 *мл* 75%-ного р-ра CH_3OH, из фильтрата получают 3,9 *г* бицикло-(0,3,3)-октадиен-1,4-карбоновой-3 к-ты (**XX**), т. пл.



174—175° (из разб. CH_3OH или эф.). На фильтре остается димер **XX** (**XXI**), выход 1,9 *г*, т. пл. 294—296° (из пиридина). В этом димере в одном остатке **XX** двойная связь занимает положение 1—5, а в другом — положение 1—2. **XXI** не реагирует с диазосоединениями и с малеиновым ангидридом. Кипячением (30 мин.) 100 *мг* последнего и р-ра 150 *мг* **XX** в 3 *мл* C_6H_6 получают продукт присоединения (**XXII**), выход 125 *мг*, т. пл. 174—175° (из бзл.). Из 100 *мг* **XXI** в 5 *мл* этилацетата и избытка эфир. р-ра CH_2N_2 получают 50 *мл* диметилового эфира **XXI**, т. пл. 196° (из лед. CH_3COOH). Декарбоксилирование **XX** приводит к бицикло-(0,3,3)-октадиену, т. кип. 80—120°/12 *мм*, 150—200°/760 *мм*, на воздухе густеет. 29 *г* 6-метоксинафтилуксусной к-ты, 235 *мл* лед. CH_3COOH, 116 *мл* постоянно-кипящей HJ (к-ты) кипятят 2 часа и выделяют 22 *г* 6-окси-нафтил-1-уксусной к-ты, т. пл. 199° (из воды). К-та с диазораствором (разб. NaOH, 0°) анилина дает 5-фенилазо-6-оксинафтилуксусную-1 к-ту, выход 35 *г* (из 20 *г* к-ты), т. пл. 252° (из лед. CH_3COOH). При восстановлении 34 *г* красителя $Na_2S_2O_4$ в щел. р-ре получают 16,5 *г* 5-амино-6-оксинафтилуксусной-1 к-ты, т. пл. 244—245° (из сп.). Из 5 *г* к-ты в 60 *мл* абс. спирта, 5 *мл* насыщ. (при 0°) р-ра HCl в спирте и 5 *мл* изоамилнитрита получают 4,5 *г* 5-(карбоксиметил)-нафтохинон-1,2-диазида-(1), т. пл. 161° (из сп.). Из 3 *г* диазида аналогично **IV** получают 2,7 *г* 4-(карбоксиметил)-инденкарбоновой к-ты, т. пл. 234° (из воды), р-р 5 *г* которой в 10 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают (1 час, 130° и 15 мин. при 150°), добавляют воды, получают 3,3 *г* 4-(карбоксиметил)-индена, т. пл. 113—114° (из воды). При гидрировании 1,3 *г* в-ва (р-р Na_2CO_3, Ni) получают 0,9 *г* 4-(карбоксиметил)-гидриндена, т. пл. 102° (из воды). Смесь 2,7 *г* гидриндена (неочищ.), 3,24 *г* 2-нитро-5-метоксибензальдегида, 22,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* сухого $N(CH_3)_3$ нагревают (100°, 14 час., в атмосфере N_2), выливают в 50 *мл* воды, нагревают 10 мин. при 100°, водн. слой сливают, обработку водой повторяют многократно, остаток растворяют в 150 *мл* 10%-ного р-ра NH_3 и выделяют 3,1 *г* 2—нитро-5-метокси-α-(4′-гидринденил)-коричной к-ты, т. пл. 174—175° (из водн. CH_3OH), 3 *г* которой в 45 *мл* 25%-ного р-ра NH_3 + р-р 30 *г* $FeSO_4$ в 75 *мл* воды нагревают (100°, 3 часа), фильтрат подкисляют разб. HCl, получают 1,3 *г* ХГ 2-амино-5-метокси-α-(4′-гидринденил)-коричной к-ты (**XXIII**), т. пл. 236°; свободное основание, т. пл. 194—195° (из воды-CH_3OH). К 1 *г* **XXIII**, 25 *мл* 8-%ной H_2SO_4 добавляют (20°) 3,5 *мл* 2 н. $NaNO_2$ и через 2 часа 60 *мл* спирта, Na_2CO_3 до слабощел. р-ции и 60 *мл* воды. Нагревают 15 мин. при 40—50° и выделяют 0,3 *г* 7-метокси-1,2-циклопентенофенантренкарбоновой-10 к-ты, т. пл. 209° (из CH_3OH). 200 *мг* к-ты, 2,8 *мл* хинолина, 50 *мг* $Cu(CrO_2)_2$ нагревают 4 часа (230—240°), фильтрат подкисляют разб. HCl, получают 70 *мг* 7-метокси-1,2-циклопентенофенантрена, т. пл. 136—137° (из сп.). 300 *мг* **XXIII** гидрируют в водн. Na_2CO_3 (pH 7—8), получают 280 *мг* 2-оксо-3-(4′-гидринденил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, т. пл. 160—161° (из разб. CH_3OH). 75 *мг* циклопентадиенофенантрена гидрируют в р-ре 15 *мл* абс. спирта, получают циклопентенофенантрен, т. пл. 134—135° Г. В.

61538. о-Толуидиды диарилгликолевых кислот и превращение их в 3,3-диарил-7-метилоксиндол. XXIV. Петюнин П. А., Песис А. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 223—226

Взаимодействием ArMgX с этиловым эфиром *о*-метилоксаниловой к-ты (**I**) (напр., 0,3 моля C_6H_5MnBr (**II**) с 0,075 моля **I**) синтезированы *о*-толуидиды диарилгликолевых к-т, $o\text{-}CH_3C_6H_4NHCOC(OH)Ar_2$ (**III**), которые действием конц. H_2SO_4 превращены в 3,3-диарилпроизводные 7-метилоксиндола (**IV**). Получены следующие **III** (приведены Ar, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5 (**IIIa**), 45,3, 147—148 (здесь и далее из сп.); $o\text{-}CH_3C_6H_4$, 62,8, 148,5—150,5; $n\text{-}CH_3C_6H_4$, 49,3, 152,5—153,5; $o\text{-}CH_3OC_6H_4$, 41,9, 128—128,5. Аналогично из **II** и этилового эфира 2-метил-4-бромоксаниловой к-ты, полученного действием на **I** в 80%-ной CH_3COOH эквимолекулярного кол-ва Br_2 при ~20° (выход 80%, т. пл. 101,5° (из сп.)), синтезирован 2-метил-4-броманилид бензиловой к-ты, выход 51,3%, т. пл. 177,5—178,5°. К р-ру 8 *г* **IIIa** в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют конц. H_2SO_4 до прекращения бурого окрашивания и выливают в воду; получают **IV** ($Ar = C_6H_5$) (**IVa**), выход 96,7%, т. пл. 254—255° (здесь и далее из лед. CH_3COOH). Аналогично синтезированы другие **IV** (приведены Ar, выход в %, т. пл. в °C): $o\text{-}CH_3C_6H_4$, 81,8, 285—287 (запаянный капилляр); $o\text{-}CH_3OC_6H_4$, 84, 249—250,5; $n\text{-}CH_3C_6H_4$, 80,5, 227—228, а также 3,3-дифенил-5-бром-7-метилоксиндол, выход 76,8%, т. пл. 284—285°. Строение **IVa** подтверждено его окислением CrO_3 в 1,1-дифенил-3-оксо-5-метил-3,4-дигидро-2,4,1-бензоксазин, выход 35,2%, т. пл. 190—192° (разл.; из сп.), и дальнейшим превращением последнего при нагревании с $C_6H_5NO_2$ в 4-метил-9-фенилакридин (**V**); пикрат, т. пл. 210—211,5°. Идентичное **V** соединение получено также при взаимодействии **II** с 4-метилакридоном. Таким образом, литературные данные (Liebig H.. J. pr. Ch., 1908, [2], **78**, 47), согласно которым в-во с т. пл. 278°, получаемое при нагревании *о*-толуидина с бензиловой к-той, является **IVa**, ошибочны. Сообщение **XXII** см. РЖХим, 1956, 3818. А. Т.

51539. Синтез (1-ацетилиндолил-4)-ацетальдегида, 4-цианметилиндола и индолилуксусной-4 кислоты из α-нафтиламина. Плинингер, Зур (Die Synthese des (1-Acetylindolyl-(4)-acetaldehyds, des 4-Cyanmethylindols und der Indolyl-4)-essigsäure aus α-Naphtylamin. Plieninger Hans, Suhr Klaus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 270—278 (нем.)

Предложен новый путь к производным индола, замещ. в 4 положении, — окислительное расщепление двойной связи в 1-ацетамидо-5,8-дигидронафталине (**I**), причем лучшим способом является озонирование **I** в CH_3OH при —70°, которое приводит к метоксигидроперекиси $CH_3OCH(OOH)CH_2C = CHCH = CHC \times \times (NHCOCH_3) = C—CH_2CHO$ (**II**) (выход 6 *г* из 10 *г* **I**, т. пл. 158°). Образование **II** авторы представляют указанной схемой. Если озонолиз проводить в неполярной среде (CH_2Cl_2), то происходит полимеризация иона (**III**). При каталитич. гидрировании **II** и обработке к-той продукта р-ции получают (1-ацетилиндилил-4)-ацетальдегид (**IV**). **II** образует только монопроизводные (оксим, семикарбазон и т. д.). Этот факт авторы объясняют возникновением водородной связи между кислородом CHO-группы и азотом $NHCOCH_3$-группы; в свою очередь, такая связь должна тотчас привести

к образованию (1-ацетил-2-окси-2,3-дигидроиндолил-4)-ацетальдегида (V), в котором CHO-группа содержится в виде $CH(OOH)OCH_3$. Такое предположение подтверждается следующими фактами: 1) при действии $H_2NCONHNH_2$ на необработанный к-той продукт гидрирования II образуется семикарбазон V (VI), т. пл. 172° (разл.), который при нагревании с 0,02 н. H_2SO_4 превращается в семикарбазон IV (VII); 2) восстановление II $LiAlH_4$ приводит к р-ру, который дает р-цию Эрлиха для индольных соединений, что можно объяснить только образованием V. Для сравнения проведен озонолиз 1,4-дигидронафталина в CH_3OH при —70°; при этом получен продукт с перекисными свойствами, который после гидрирования дает дисемикарбазон фенилендиацетальдегида-1,2, т. пл. 215° (из тетрагидрофурана (VIII)-воды); озонирование в гексане и гидрирование продукта озонирования в CH_3OH (Fischer F. G. и др., Chem. Ber., 1932, **65**, 1475) приводит к диметилацеталю фенилендиацетальдегида-1,2, т. кип. 110°/0,02 *мм*. Дегидратация оксима IV (IX) (т. пл. 142°) приводит к 1-ацетил-4-цианметилиндолу (X), который при омылении водно-спирт KOH дает индолилуксусную-4 к-ту, т. пл. 205°; последняя при нагревании до 230° с резорцином декарбоксилируется, превращаясь в 4-метилиндол (XI), строение которого подтверждено диаграммой Дебая — Шерера для пикрата XI. X можно получить из I без выделения промежуточных продуктов с выходом 35%. К смеси 588 *г* абс. ксилола, 147 *г* абс. спирта и 50 *г* α-нафтиламина при 90—110° прибавляют (2 часа) 36,6 *г* Na, смесь при 60—70° выливают в 600 *мл* ледяной воды, выделяют 5,8-дигидронафтиламин, который с $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6 дает 45 *г* I, т. пл. 164° (из сп.). Смесь 3 *г* I, 40 *мл* VIII и 20 *мл* р-ра HOCl (0,0638 *г/мл*) встряхивают при 5°, добавляют еще 20 *мл* р-ра HOCl и оставляют на 30 мин., выделяют 4 *г* хлоргидрина, который нагревают с 15 *мл* 2 н. NaOH при 40°, получают 1 *г* 1-ацетамино-6,7-эпокси-5,6,7,8-тетрагидронафталина (XII), т. пл. 204° (из CH_3OH). При окислении 5 *г* I избытком C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (10 дней при 20°) получают 2 *г* XII. 1,8 *г* XII и 20 *мл* 2 н. CH_3COOH нагревают 4 часа при 100°, получают 860 *мг* 1-ацетамидо-6,7-диокси-5,6,7,8-тетрагидронафталина, т. пл. 186—187° (из CH_3OH), который образуется также из 1-ацетамидо-6,7-дибром-5,6,7,8-тетрагидронафталина (т. пл. 179—180°) и Ag_2CO_3. Продукт озонирования I без выделения гидрируют над Pd/C, упаривают в вакууме при 30° до 300 *мл*, добавляют 20 *г* $(COOH)_2$ и 300 *мл* воды, кипятят 15 мин., добавляют воду и получают 8 *г* IV, т. пл. 65—67° (из сп. при —40°); VII, т. пл. 210—211°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 188°. Из IV и NH_2OH в водн. CH_3OH при т-ре кипения получают оксим индолил-4-ацетальдегида, т. пл. 160°. Смесь 8 *г* IX и 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час в токе N_2, упаривают в вакууме, получают 5,2 *г* X, т. пл. 150—152° (из CH_3OH и бзл.). Смесь 1 *г* X, 20 *мл* спирта и 20 *мл* 2 н. Na_2CO_3 кипятят 1 час, разбавляют водой, получают 4-цианметилиндол, т. пл. 115° (из сп.). Г. Ш.

61540. Новый метод получения 3,6-диметилкарбазола. **Ваничек В., Аллан З.,** Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 996—998 (русс.; рез. нем.) См. РЖХим, 1955, 28942.

61541. Реакция флуоресценции в некоторых 3,4-диоксифенил-1-этаноламинах. **Паволини, Гамбарин, Годениго** (Reazione di fluorescenza in alcune 3,4 diossifenil-1-etanolammine. Pavolini Tito, Gambarin Francesco, Godenigo A. S.), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4—5, 380—386 (итал.)

Исследовалось образование флуоресцирующих в-в при действии ацетоуксусного эфира (I) и конц. H_2SO_4 на адреналин (II) и сходные с ним по строению в-ва. Р-ция очень чувствительна и может служить для открытия II в конц-ии 1%. Установлено, чт флуоресценция (ФЦ) возникает лишь при наличии в исследуемом в-ве: в α-положении спирт. OH-группы; в положении 3 и одновременно в положении 4 или 5 или 6 фенольной OH-группы; азот аминной функции первичный или вторичный и положение 2 не замещено. Найдено, что полученный из II продукт представляет собой сульфат основания ($C_{13}H_{15}O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) (III) (для которого авторы считают наиболее вероятной ф-лу *A*) структурным аналогом 7-аминокумарина, обладающим также синей ФЦ. 1,8 *г* II и 12 *мл* I недолго нагревают с 15 *мл* конц. H_2SO_4 до 35—40°. Жидкость охлаждают, оставляют при —12°. Получено 0,5 *г* III. При 151° III спекается, а при 153° вспучивается, теряет водород и приобретает желто-зеленую окраску. При этом, вероятно, пирролидинный цикл превращается в пиррольный. Р. Ф.

61542. Получение и свойства этил-N-(хинуклидил-2)-уретана. **Рубцов М. В., Михлина Е. Е.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 135—138

Описана попытка синтеза 2-аминохинуклидина из хинуклидинкарбоновой-2 к-ты (I) через ее гидразид (II) по Курциусу. При взаимодействии II с *изо*-C_5H_{11}-ONO (III) в спирт. р-ре HCl получен этил-(IV) и в р-ре HCl в *изо*-$C_5H_{11}OH$ — соответственно изоамил-(V)-N-(хинуклидил-2)-уретан; наряду с IV в качестве побочного продукта выделен этиловый (VI), а наряду с V — изоамиловый (VII) эфир I. При омылении IV действием разб. HCl получены NH_4Cl и аморфный полимер дегидрохинуклидина (VIII). При нагревании IV с $C_6H_5CH_2NH_2$ (IX) до 100°, очевидно, происходит переацилирование, в результате которого образуются бензилуретан (X) и 2-аминохинуклидин; последний отщепляет NH_3 и превращается в VIII. При нагревании IV с IX (или $C_6H_5NH_2$) до 180° выделяется NH_3 и наряду с VIII образуются соответственно дибензил-(XI) или дифенил-(XII)-мочевина. XI образуется также при нагревании IX с X до 180°. Р-р 3,76 *г* II в 40 *мл* абс. спирта смешивают с 7,27 *мл* 16,4%-ного спирт. р-ра HCl, прибавляют за 20 мин. при охлаждении льдом и перемешивании 3,88 *г* III, размешивают 3 часа при ~20°, кипятят 4 часа, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают эфиром; остаток после отгонки эфира нагревают 30 мин. на кипящей бане и растирают с сухим эфиром, выход IV 44,3%, т. пл. 166—168°; хлоргидрат, т. пл. 136—138° (из водн. ацетона). Из маточного р-ра выделяют 1 *г* VI, т. кип. 87—89°/0,5 *мм*, 122—123°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,4723; хлоргидрат, т. пл. 300° (разл.). В аналогичных условиях получены V (т. кип. 105—108°/0,6 *мм*, $n^{16}D$ 1,4587) и VII ($n^{16}D$ 1,4671). Смесь 1 *г* IV и 10 *мл* HCl (1 : 1) кипятят 4 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, прибавляют ацетон, отделяют NH_4Cl, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$; получают VIII; пикрат, т. пл. 158—160°. А. Т.

61543. Алкаминоэфиры некоторых гетероциклических кислот, как возможные гипотенсивные средства. **Рубцов М. В., Никитская Е. С., Усовская В. С.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 130—134

Синтезированы диэтиламиноэтиловые эфиры дипиколиновой (I), дипипеколиновой (II), N-метилдипипе-

колиновой (III), 6-метилпиколиновой (IV), 6-метилпипеколиновой (V), 1,6-диметилпипеколиновой (VI) и хинуклидинкарбоновой-2 (VII) к-т. При фармакологич. исследовании найдено, что дииодметилаты VI и VII обладают высокой ганглиоблокирующей активностью. Смесь 3 *г* дипиколиновой к-ты (VIII) и 30 *мл* $SOCl_2$ кипятят до полного растворения (6—8 час.), нагревают образовавшийся при этом дихлорангидрид (IX) с 30 *мл* диэтиламиноэтанола (X) 6 час. при 110—115°; получают I, выход 55,4%, т. кип. 214—215° 0,5 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 190—191°; дииодметилат, т. пл. 200—202°. Аналогично из 6-метилпиколиновой к-ты (XI) получают IV (выход 77%, т. кип. 128—131°/ /0,25 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 147—149°; иодметилат, т. пл. 115—117°) и из хинуклидинкарбоновой-2 к-ты — VII выход 73%, т. кип. 160—164°/9 *мм*; дииодметилат, т. пл. 222—223° (из ацетона). Гидрируют 10,7 *г* I в 165 *мл* 2,5%-ного р-ра HCl в спирте (0,63 *г* PtO_2, ~20°, 40—60 *см* водяного столба, 9—10 час.); прибавляют воду, фильтрат упаривают досуха, остаток обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают эфиром; получают II, выход 86%, т. кип. 182—184°/0,2 *мм*; трихлоргидрат, т. пл. 232—233°. Аналогично получают V, выход 52,3%, т. кип. 98—100°/0,2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 220°. Кипячением IX с абс. спиртом синтезируют диэтиловый эфир I (XII), выход 84,7%, т. кип. 127—128°/0,2 *мм*, т. пл. 44—46°. Аналогично получают этиловый эфир XI (XIII), выход 87,3%, т. кип. 79—81°/0,25 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 74—75°. Гидрированием XII и XIII над Pt (из PtO_2) в описанных выше условиях получают соответственно диэтиловый эфир дипипеколиновой к-ты (XIV), выход 90%, т. кип. 103—105°/0,25 *мм*, и этиловый эфир 6-метилпипеколиновой к-ты (XV), выход 92%, т. кип. 99—100°/ /13 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 213—215°. Смесь 4,27 *г* XIV, 1,32 *г* CH_3J и 23 *мл* абс. спирта нагревают 6 час. при 40—45°, упаривают в вакууме, остаток извлекают сухим C_6H_6, отфильтровывают нерастворяющийся иодгидрат XIV и из бензольной вытяжки выделяют диэтиловый эфир N-метилдипипеколиновой к-ты (XVI), выход 52,7%, т. кип. 107—108°/0,2 *мм*. Аналогично получают этиловый эфир 1,6-диметилпипеколиновой к-ты, выход 43,7%, т. кип. 53—54°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 198—200°. В 7 *мл* X растворяют 0,01 *г* Na, прибавляют при перемешивании 1,32 *г* XVI, нагревают 3 часа при 150° (с отгонкой спирта), отгоняют избыток X, остаток обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают эфиром; получают III, выход 51,2%, т. кип. 176—178°/0,2 *мм*; иодметилат и хлоргидрат — маслообразные в-ва. Аналогично синтезируют VI, выход 44,7%, т. кип. 106—108°/0,25 *мм*; дииодметилат, т. пл. 201—202°. А. Т.

61544. Δ^2-Пиперидеины. III. Синтез 1-метил-3-(5'-метиламинопентил)-пиперидина. Л у к е ш, К о в а р ж (Über Δ^2-Piperideine. III. Die Synthese von 1-Methyl-3-(5'-methylaminopentyl)- piperidin. L u k e š R., K o v á ř J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 1004—1006 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 16075.

61545. Синтетические нейромускулар- и ганглиоблокирующие соединения. N-Алкилированные бипиридилы, бипиперидилы и их метиленовые и этиленовые «гомологи». Б е й е р м а н, Б о н т е к у (Synthetic neuromuscular and ganglionblocking agents. N-Alkylated bipyridyls, bipiperidyls, and their methylene and ethylene «homologues». B e y e r m a n H. C., B o n t e k o e J. S.), Recueil trav. chim. 1955, **74**, № 11, 1395—1408 (англ.)

Для исследования фармакологич. действия синтезированы дииодметилат α,α'-(Ia), β,β'-(Iб), γ,γ'-(Iв), дииодэтилат γ,γ'-бипиридила (Iг), дииодметилат α,α'-(IIa), иодэтилат N-этил-α,α'-(IIб), дииодэтилат α,α'-(IIв), γ,γ'-(IIг), дихлорэтилат γ,γ'-(IIд), N,N'-диэтил-γ,γ-(IIe), дииодметилат N,N'-диметил-α,α'-(IIж)- β,β-(IIз), -γ,γ(IIи), дииодэтилат N,N-диэтил-β,β-(IIк), -γ,γ'-бипиперидила (IIл), дииодметилат ди-(α-пиридил)-метана (IIIa), 1,2-ди-(α-пиридил)-(IIIб), дииодэтилат 1,2-ди(α-пиридил)-этана (IIIв), дииодметилат ди-(α-пиперидил)-(IVa), иодэтилат ди-(α-пиперидил)-метана (IVб), дииодметилат 1,2-ди-(α-пиперидил)-(IVв) и дииодэтилат 1,2-ди(α-пиперидил)-этана (IVг). Иодалкилаты Ia — г получены при кипячении 1 ч. α,α-(V) (до 2 дней), β, β-, и γ, γ-бипиридила (VI) (несколько часов) с 8—10 ч. алкилиодида. При гидрировании бипиридилов со скелетным Ni в абс. CH_3OH или C_2H_5OH происходит не только восстановление пиридинового кольца, но и N-алкилирование спиртом. В большинстве случаев N,N'-диалкилбипиперидилы, полученные при восстановлении, не выделялись, а превращались с избытком алкилиодида обычным способом в IIж — л. Гидрирование V со скелетным Ni приводит к смеси, которая с C_2H_5J дает IIв и IIб. Последний с HJ превращен в IIв. Для приготовления IIIa исходный ди-(α-пиридил)-метан (VII) синтезирован следующим образом. При взаимодействии α-пиридиллития с α-пиколиновым альдегидом (VIII) получен *бис*-(α-пиридил)-карбинол (IX), который с $SOCl_2$ превращен в ди-(α-пиридил)-хлорметан (X). Последний с Zn в CH_3COOH дает VII. α-Пиколиллитий с VIII образует 1,2-ди-(α-пиридил)-этанол (XI), который с $CuSO_4$ дегидратируется в 1,2-ди-(α-пиридил)-этен (XII), а затем восстанавливается до 1,2-ди-(α-пиридил)-этана (XIII). При нагревании α-пиколина с VIII (24 часа, 200°) в присутствии $ZnCl_2$ получен также XIII. При восстановлении IIIб над Pt получен IVв. Ди-(α-пиридил)-метан, полученный при восстановлении VII с C_2H_5J дает IVб. Дииодэтилат VII получить не удалось, вероятно, вследствие стерич. трудностей. V приготовлен по ранее описанному методу (Wibaut, Overhoff, Rec. trav. chim., 1928, **47**, 761) с уменьшенным вдвое кол-вом *n*-цимола с выходом 77%. Последовательно приведены соединения и т. пл. в °С: Ia 260 (разл.); Iб 300 (разл.); Iв 300 (разл.), Iг 300; IIa 235; IIб 168; IIв 281 (разл.); IIг 290 (разл.); IIд 300; IIe 32; IIж 236 (разл.); IIз 231 (разл.); IIи 300; IIк 220; IIл 304 (разл.); IIIa 251 разл.); IIIб 264 (разл.); IIIв 245 (разл.); IVa 248 (разл.); IVб 170 (разл.); IVв 264 (разл.); IVг 244 (разл.). Гипотенсивная активность найдена у Ia и Iб. Курареподобными свойствами обладали IIд, IIи, IIл, IIк и IIз. Ганглиоблокирующая активность найдена у IIв, IIж, IIa, IVв, IVг и IVa. Ни одно из соединений не показало никотиноподобных свойств или антимускаринной активности. 59 ммолей VI в 100 *мл* абс. спирта с 1—2 *г* скелетного Ni восстанавливают 5 час. при 150—180° и 100—50 *ат*, фильтрат упаривают досуха. Получают IIe, выход 73,5%. 0,3 моля *н*-C_4H_9Br в 60 *мл* эфира прибавляют к 0,6 моля Li в 150 *мл* эфира при 0°, перемешивают 0,5 часа, охлаждают до —70°, прибавляют (20 мин.) 0,2 моля α-бромпиридина в 60 *мл* эфира, перемешивают 15 мин. при —70°, прибавляют 0,196 моля VIII в 60 *мл* эфира, перемешивают 2,5 часа, оставляют на 12 час. при ≃20° и выделяют IX, выход 64,5%, т. кип. 143—144°/2 *мм*, т. пл. 48° (из смеси эф. и петр. эф.). 0,088 моля $SOCl_2$ прибавляют к 0,071 моля IX в C_6H_6 при 10°, перемешивают 1,25 часа при ≃20°, прибавляют 50 *мл* воды, нейтрализуют р-ром NaOH. Получают X, выход 14,0 *г*. Из 0,044 моля X, 63 *мл* лед. CH_3COOH и 7,7 *г* порошка Zn (~100°, 6 час.) выделяют VII, выход 48,5%, т. кип. 148—150°/3—4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5772. 0,28 моля *н*-C_4H_9Br в 50 *мл* эфира прибавляют к 0,54 моля Li в 100 *мл* эфира при —5—0°, перемешивают 1 час, охлаждают до —30°, прибавляют 0,24 моля α-пиколина в 50 *мл* эфира, перемешивают 20 мин. при —25°, охлаждают до —75°, прибавляют 0,2 моля VIII в 50 *мл* эфира, перемешивают 3 часа при —75°, оставляют на

12 час. при $\sim$20° и выделяют **XI**, выход 41,3%, т. кип. 140°/0,5 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 210° (из сп.). 0,014 моля **XI** с 0,3 *г* безводн. $CuSO_4$ перегоняют при 15 *мм* (т-ра бани 110—160°). Получают **XII**, выход 80,2%, т. кип. 125—127°/0,2 *мм*, т. пл. 119° (из эф.). 0,04 моля **XII** в 50 *мл* абс. спирта с 50 *мг* Pt при $\sim$20° и 1 *ат* восстанавливают 45 мин., фильтрат упаривают. Получают **XIII**, выход 0,7 *г*, т. пл. 48° (из эф.). Из **IIIб** в 40 *мл* 90%-ного спирта (75 *мг* Pt, 50—55°, 50 *ат*, 5 час.) получают **IVв**, выход 88%. Из 1,0 *г* ди-(α-пиридил)-метана в 50 *мл* спирта (70 *мг* Pt, 50—55°, 50 *ат*, 5 час.) фильтрат упаривают, остаток (93,5%) кипятят 2 часа с 10 *мл* C_2H_5J. Получают **IVб**, выход 26,9%. Все т-ры плавления исправлены. М. Л.

61546. Получение α-алкилпиридинов с ненасыщенной боковой цепью. Трояновский (Preparation d' α-alcoyl-pyridines à chaine insaturée. Troyanowsky Clément), Bull. Soc., chim. France, 1955, № 3, 420—423 (франц.)

При р-ции 2-бромпиридина (**I**) с $CH_2=CH-CH_2MgBr$ (**II**) получают 2-аллилпиридин (**III**). Из $CH_2=CHCH_2Br$ (**IV**) и бромистого 2-пиридилмагния (**V**) образуется 3-(2-пиридил-)-гексадиен-1,5-(**VI**). Из **V** и $HC\equiv CCH_2Br$ (**VII**) получают 3-(2-пиридил-)-гексин-5-он-2 (**VIII**). При р-ции с 2-пиколил-Li (**IX**) **IV** дает 4-(2-пиридил)-бутен-1 (**X**). Из **IX** и **VII** получают смесь 4-(2-пиридил)-бутина-1 (**XI**) и 4-(2-пиридил)-бутадиена-1,2 (**XII**). Приведены кривые УФ-спектров **VIII**, 5-метил-2-винилпиридина, 2-пиколина и частоты спектров комб. расс. для **III**, **VI** и **VIII**. К р-ру **II** (из 2 *г-атома* Mg и 1 моля **IV**) в эфире добавляют 3 *мл* р-ра $FeCl_3$ в эфире, эфирный р-р 0,25 моля **I** кипятят 1 час, получают **III**, выход 50%, т. кип. 63—64°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,513. К р-ру **V**, полученному из 0,25 моля **I**, 0,75 моля C_2H_5Br в 500 *мл* эфира и рассчитанного кол-ва Mg, добавляют 3 *мл* эфирного р-ра $FeCl_3$ и 1 моль **IV**. Выход **VI** 50%, т. кип. 98—101°/15 *мм*, $n^{14}D$ 1,526. К полученному как выше р-ру **V** добавляют при 0° 3 *мл* эфирного р-ра $FeCl_3$ и эквивалентное кол-во **VII**. Выход **VIII** 9%, т. кип. 55—58°/0,4 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,545; хлоргидрат 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 140°. К р-ру C_6H_5Li (из 0,5 *г-атома* Li в 25 *мл* эф. и 0,25 моля C_6H_5Br в 250 *мл* эф.) добавляют 0,25 моля 2-пиколина, кипятят 30 мин. и к полученному **IX** приливают при охлаждении эфирный р-р 0,25 моля **IV**; выход **X** 65%, т. кип. 78—80°/15 *мм*, $n^{16}D$ 1,511. Если в р-цию с **IX** вместо **IV** вводят 0,25 моля **VII**, то получают с выходом 6—9% смесь 57% **XI** и 43% **XII** с т. кип. 85—88°/12 *мм*, 40—42°/0,5*мм*, $n^{20}D$ 1,525. А. Ю.

61547. Исследование производных 4-оксипиридина. I. О непосредственном карбоксилировании 4-оксипиридина. Боярская-Далиг, Нантка-Намирский (Badania nad pochodnymi 4-hydroksypirydyny. I. O bezpośrednim karboksylowaniu 4-hydroksypirydyny. Bojarska-Dahlig Halina, Nantka-Namirski Paweł), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1007—1018 (польск.)

Изучалось карбоксилирование 4-оксипиридина (**I**). Na-соль **I** (из 0,1 моля **I** и 0,1025 моля NaOH) в атмосфере CO_2 при давлении 50 *ат* нагревают за 1 час до 190°, выдерживают 2 часа при 190°, нагревают за 1 час до 220°, выдерживают 3 часа при 220°, растворяют в 25 *мл* воды, подкисляют конц. HCl, фильтруют, подщелачивают 20%-ным NaOH, подкисляют CH_3COOH, добавляют при 80° насыщ. р-р $(CH_3COO)_2Cu$, осадок суспендируют в воде и разлагают при нагревании H_2S. Выход 4-оксиникотиновой к-ты (**II**) 52,2%, т. пл. 257° (из воды); соединение с $HgCl_2$, т. пл. 213° (из воды); пикрат, т. пл. 182—183° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 221—222° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 219—220° (из сп.); гидразид, не плавится до 350°; амид, т. пл. 276—278° (разл., из воды). В тех же условиях обрабатывают CO_2 K-соль **II**, водн. р-р подкисляют конц. HCl, получают 4-оксипиридинкарбоновую-3,5 к-ту (**III**), выход 38,2%; диметиловый эфир, т. пл. 236,5—238° (разл., из 50%-ного CH_3OH); дигидразид, не плавится до 350° (из 80%-ного CH_3OH); диамид, т. пл. 320—323° (разл., из 15%-ного CH_3OH). При карбоксилировании в аналогичных условиях K-соли **I** получают **II**, выход 33,9%, и **III**, выход 3,8%. К 0,01 моля **II** и 0,015 моля соды в 43 *мл* воды или к 0,01 моля **III** и 0,025 моля соды в 36 *мл* воды добавляют при 100° р-р 0,04 моля J_2 и 5,08 *г* KJ в 10 *мл* воды, выдерживают 1 час при 100° и насыщают SO_2; выход 3,5-дииод-4-оксипиридина соответственно 75% и 81%, т. пл. 317—318°. Т. А.

61548. Химотерапия туберкулеза. Часть VII. Тиосемикарбазоны замещенных фенил- и пиридилбензальдегидов. Саймерман-Крейг, Лодер (The chemotherapy of tuberculosis. Part VII. Thiosemizarbazones of substituted phenyl- and pyridyl-benzaldehydes. Cymerman-Craig J., Loder J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Jan. 100—103 (англ.)

Для исследования туберкулостатич. активности синтезированы альдегиды $4\text{-}RC_6H_4C_6H_4CHO\text{-}4'$ (**I**), $4\text{-}(\alpha\text{-}C_5H_4N)C_6H_4CHO$ (**II**) и их тиосемикарбазоны. Суспензию 100 *г* $4\text{-}NH_2C_6H_4COOC_2H_5$ в 330 *мл* 10 н. HCl и 180 *мл* воды диазотируют при 0—5° и размешивают при 5—10° с 500 *мл* C_6H_5CHO (**III**) в атмосфере N_2, прибавляя одновременно по каплям насыщ. р-р 330 *г* $CH_3COONa\cdot 3H_2O$; через 3 дня отгоняют **III** с водяным паром, остаток извлекают эфиром и из экстракта выделяют в виде бисульфитного соединения **I** ($R = C_2H_5OCO$) (**Ia**), выход 8%; тиосемикарбазон, т. пл. 235° (разл.; из водн. ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 263° (из этилацетата + ксилол). Строение **Ia** доказано его гидролизом с последующим окислением в дифенилкарбоновую-4,4' к-ту. Бисульфитное соединение **Ia** кипятят в токе N_2 с 20%-ным р-ром H_2SO_4 в 25%-ном спирте, подщелачивают Na_2CO_3 и обрабатывают C_6H_6; из щел. р-ра выделяют **I** (R = COOH) (**Iб**); тиосемикарбазон (**Iв**), т. пл. 240° (разл.; из водн. ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 312° (разл.; из бзл. + пиридин (**IV**)). Смесь 13,3 *г* $4\text{-}CH_3OC_6H_4C_6H_4COOCH_3\text{-}4'$, 13 *мл* 100%-ного $NH_2NH_2\cdot H_2O$ и 30 *мл* 2-этоксиэтанола кипятят 3,25 часа, получают $4\text{-}CH_3OC_6H_4C_6H_4CONHNH\text{-}4'$ (**V**), выход 79%, т. пл. 203—204°. Суспензию 9,85 *г* **V** в 160 *мл* **IV** обрабатывают при 0° 5 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$ (**VI**), оставляют на $\sim$12 час. при $\sim$20° и выливают на лед + разб. HCl, получают N-бензолсульфонильное производное **V** (**VII**), выход 99%, т. пл. 208—209° (разл.; из водн. ацетона). К р-ру 6 *г* **VII** в 60 *мл* $OHCH_2CH_2OH$ прибавляют при 160° 4,5 *г* безводн. Na_2CO_3, выдерживают смесь 80 сек. при 170° и выливают в 200 *мл* горячей воды, получают **I** ($R = CH_3O$) (**I г**), выход 59%, т. пл. 101,5—102° (из петр. эф. с т. кип. 90—100°); тиосемикарбазон, т. пл. 212—213° (разл.; из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл 240—241° (из водн. ацетона). **I г** получен также конденсацией $4\text{-}CH_3OC_6H_4N(NO)COCH_3$ с **III**. Взаимодействием безводн. **IV** с $n\text{-}CH_3C_6H_4Li$ получен 4-(α-пиридил)-,толуол (**VIII**), выход 61%, т. кип. 140—142°/2 *мм*, 91—92°/0,001 *мм*, $n^{15}D$ 1,6160; пикрат, т. пл. 180—180,5° (из сп.). Окислением 8,55 *г* **VIII** в 8,55 *мл* 10 н. HCl и 150 *мл* воды при 100° 22,6 *г* $KMnO_4$ получают 4-(α-пиридил)-бензойную к-ту (**IX**), выход 60%, т. пл. 232—232,5°; метиловый эфир (**X**), выход 61%, т. пл. 97° (из петр. эф., т. кип. 60—90°). Смесь 3 *г* **X**, 1 *мл* 100%-ного $NH_2NH_2\cdot H_2O$ и 10 *мл* спирта кипятят 6 час., получают гидразид **IX** (**XI**), выход 59%, т. пл. 161,5°. Смесь 2,73 *г* **XI**, 5 *мл* **IV** и 1,77 *мл* **VI** оставляют на 2 дня, отгоняют в вакууме **IV** и остаток растирают с разб. NH_4OH; получают $4\text{-}(\alpha\text{-}C_5H_4N)C_6H_4CONHNHSO_2C_6H_4$

(XII), выход 96%, т. пл. 210° (разл.; из сп.). Смесь 1,7 *г* XII, 0,85 *г* безводн. Na_2CO_3, 0,58 *г* $NH_2CSNHNH_2$ и 5 *мл* $OHCH_2CH_2OH$ нагревают 15 мин. при 160° и разбавляют водой, получают тиосемикарбазон **II**, выход 25%, т. пл. 214—215° (разл.; из сп.). **II** получен также при окислении **VIII** действием CrO_3 в смеси $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$ при т-ре <10° с последующим нагреванием (30°, 15 мин.), выход 20%, т. пл. 55° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 254—255° (разл.; из C_6H_5Cl). Одновременно с **II** получен его диацетат, выход 19%, т. пл. 103—104° (из водн. сп.). Описаны также: $4\text{-}CNC_6H_4C_6H_4OH\text{-}4'$, полученный из $4\text{-}CNC_6H_4C_6H_4NH_2\text{-}4'$ (т. пл. 161—162°) через соответствующее диазосоединение, выход 60%, т. пл. 193—194° (после возгонки при 205°/3 *мм*), $4\text{-}CH_3CO\text{-}C_6H_4C_6H_4OCH_3\text{-}4'$ (**XIII**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 217° (из толуола); тиосемикарбазон, т. пл. 210° (из бзл., содержит 0,5 молекулы C_6H_6) и 290° (разл., из петр. эф. с т. кип. 60—90°); $4\text{-}CH_3CO\text{-}C_6H_4C_6H_4OH\text{-}4'$, синтезированный кипячением **XIII** с 48%-ной HBr и CH_3COOH, т. пл. 202°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250° (разл.; из разб. CH_3COOH); тиосемикарбазон, т. пл. 280° (разл.; из CH_3COOH). Тиосемикарбазон дифенил-4-альдегида, т. пл. 202—202,5° (из CH_3OH), и полученный из него кипячением с CH_3J иодгидрат S-метилтиосемикарбазона дифенил-4-альдегида, т. пл. 175—176° (из изопропанола + эф.). При обработке $Cu_2(CN)_2$ диазотированного 4-α-пиридиланилина с последующим гидролизом продукта р-ции 20%-ным NaOH получена смесь 4-хлор-α-пиридилбензола, т. пл. 52—53° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 169—170° (из CH_3OH), и 4-α-пиридилбензойной к-ты (метиловый эфир, т. пл. 97°). Синтезированные тиосемикарбазоны полностью подавляют рост *Mycobacterium tuberculosis* при разведении 1 : 128000—1 : 512000, исключая **Iв**, который активен при разведении 1 : 32000. Часть VI см. РЖХим, 1956, 50751. А. Т.

61549. Попытки псевдофизиологического синтеза 1,2,3,4-тетрагидро-6,7-диметоксиизохинолинов. Феррон, Л'Экюйе (Essai de synthèses pseudo-physiologiques de 6,7-diméthoxyisoquinoléines. Ferron Jean-Louis, L'Écuyer Philibert), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 102—108 (франц.)

При конденсации гомовератрового альдегида (**I**) с гомовератриламином (**II**) и N-метилгомовератриламином (**III**), а также при конденсации **III** с бензальдегидом (**IV**), формальдегидом, ацетоном и ацетальдегидом в буферных р-рах, в продуктах р-ции найдены лишь исходные амины; образования новых оснований, являющихся продуктами указанных конденсаций, не наблюдалось. Эти результаты подтверждают высказанное ранее мнение (Schöpf, Bayerle, Lieb. Ann. Chem., 1934, 513, 190) о том, что непременным условием успешной конденсации **II** с альдегидами в псевдофизиологич. условиях является наличие в молекуле **II** незамещ. гидроксильных групп. Исходный **II** был приготовлен разложением азида диметилгидрокофеиновой к-ты (**V** — к-та), как описано ранее (Fries, Bestian, Lieb. Ann. Chem., 1938, 533, 72). **V** получали каталитич. восстановлением диметилкофеиновой к-ты (**VI**). Для приготовления **III** пользовались известной методикой (Buck, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4119). Окислением ацетата эвгенола (**VII**) надмуравьиной к-той с последующим омылением ацетильной и формильной групп был получен эвгенолгликоль (**VIII**), из которого метилированием с помощью CH_3J получен метилэвгенолгликоль (**IX**); последний при окислении $Pb(CH_3COO)_4$ превращен в **I**. 0,2 моля **VI** в 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH восстанавливают в присутствии 5 *г* 8%-ного $PdCl_2/C$ (2—3 *ат*, ~20°) и получают **V**, выход 99%, т. пл. 97°. Из 0,55 моля **II** и 0,55 моля **IV** получают **III**, выход 69%; пикрат, т. пл. 175°. К смеси 0,15 моля **VII** и 320 *мл* 90%-ной HCOOH добавляют 32 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают 2 часа при 40° и 12 час. при ~20°, отгоняют к-ты в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* CH_3OH, омыляют кипячением 30 мин. с р-ром 40 *г* KOH в 50 *мл* воды и 100 *мл* CH_3OH. Отгоняют в вакууме CH_3OH и воду, остаток растворяют в 75 *мл* HCl (2 : 1), экстрагируют этилацетатом и получают **VIII**, выход 90%, т. кип. 146°/0,0003 *мм*; трибензоат, т. пл. 100°. К р-ру CH_3ONa (из 3,3 *г* Na и 20 *мл* CH_3OH) приливают р-р 0,14 моля **VIII** в 100 *мл* CH_3OH и 0,32 моля CH_3J, кипятят до появления кислой р-ции. Отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в ~50 *мл* воды, подщелачивают конц. р-ром NaOH, экстрагируют амиловым спиртом и выделяют **IX**, выход 74,5%, т. кип. 134°/0,0003 *мм*. К р-ру 0,094 моля **IX** в 250 *мл* C_6H_6 добавляют 0,094 моля $Pb(CH_3COO)_4$ порциями по 2—3 *г* за 15—20 мин. После обычной обработки получают **I**, выход 67,5%, т. кип. 125°/1,5 *мм*; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 158—159°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172°. В качестве буферных р-ров (pH 4,2—6,6) применялись смеси: а) 0,2 *M* р-ра Na_2HPO_4 и 0,1 *M* р-ра лимонной к-ты, б) 0,2 *M* р-ров K-соли фталевой к-ты и NaOH; в) 0,2 н. р-ров CH_3COOH и CH_3COONa. Смесь амина (~0,5 *г*) и альдегида или кетона (~0,5 *г*) выдерживали 7—8 час. при ~20° в буферном р-ре, экстрагировали $CHCl_3$ или эфиром, упаривали досуха, растворяли остаток и прибавляли р-р пикриновой к-ты. Водн. р-р подщелачивали 30%-ным р-ром NaOH, экстрагировали $CHCl_3$ и выделяли во всех случаях исходный амин в виде пикрата. М. Б.

61550. Бромирование фенантридина. Гилман, Эйш (The bromination of phenanthridine. Gilman Henry, Eisch John), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6379—6380 (англ.)

Установлено, что бромирование фенантридина (**I**) с помощью N-бромсукцинимида (**II**) протекает избирательно, в результате чего образуется только 2-бромфенантридин (**III**). Строение **III** доказано окислением его с помощью $KMnO_4$ в 2-бромфенантридон (**IV**) и сравнением его ИК-спектра с **IV**, полученным бромированием 2-фенантридона. Приводятся соображения относительно механизма р-ции. Смесь 0,1 моля **I**, 0,1 моля **II** и 125 *мл* CCl_4 кипятят с перемешиванием 41 час, прибавляют 50 *мл* C_6H_6, фильтруют, упаривают до объема 100 *мл* и получают **III**, выход 40%, т. пл. 162—163° (из сп.). Ю. В.

61551. Сравнительная основность ангидрониевых оснований α-, β- и γ-карболинов. Грей (The relative basicities of α-, β- and γ-carboline anhydronium bases. Gray Allan P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5930—5932 (англ.)

Синтезированы некоторые ангидрониевые основания (**I**) α-, β- и γ-карболинов и определены их константы диссоциации (β > γ > α). Термин **I** введен Робинзоном для обозначения ангидропроизводных ониевых ароматич. гидратов окисей (J. Chem. Soc., 1925, **127**, 1604). Р-р ~200 *мг* соли в 50 *мл* свободного от CO_2, 60%-ного спирта (0,01—0,015 *M*) потенциометрически титруется 0,1 н. NaOH. pH измерялся при 25° после каждых 0,2 *мл*. Перечисляются **I**, pK_a. Пиридин-N-метил-α-карболин, 7,75; пиридин-N-метилнооргарман, 11,11; 1-метил-4-пиридонимин, 12,5 (в воде). Пиридин-N-метилгарман, 11,20; пиридин-N-метил-γ-карболин, 10,54; **I**-метил-2-пиридонимин, 12,20 (в воде); α- и β-карболины синтезированы по описанным методам. γ-карболин (**II**) синтезирован по Робинзону (J. Chem. Soc., 1924, **125**, 2169) с видоизменением в части приготовления 4-хлорпиридина (**III**). Иодметилат **II**, т. пл. 231—232,5° (из *изо*-C_3H_7OH-этилацетата). 100 *г* пиридин-N-оксида нагревают до 125—130°, прибавляют по кап-

лям 245 г $POCl_3$, размешивают (~3 часа, 125—130°), отгоняют избыток $POCl_3$ и подщелачивают, выход III 16,0 г, т. кип. 147—150° n^{25} *D* 1,5269; пикрат, т. пл. 139—141°. Более высокая фракция с т. пл. 153—157° (14 г) представляла собой, повидимому, смесь III и 2-хлорпиридина. М. Г.

61552. **Азабензазулены. II. Попытки приготовления трех азатрибензазуленов и одного диазатрибензазулена.** Мут, Сун Вэй-лян, Папанастасиу (Azabenzazulenes. II. Attempted preparation of three azatribenzazulenes and one diazatribenzazulene. Muth Chester W., Sung Wei-Liang, Papanastassiou Zinon B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3393—3395 (англ.)

Исследовалась возможность получения 1-азатрибенз-[b, e, g]-азулена (I) и 1-азатрибенз-[b, f, h]-азулена II). Метод, применявшийся для получения I азадибензазуленов (см. сообщение РЖХим, 1956, 6809), оказался непригодным. Дибенз-[a, c]-циклогептадиен-1,3-он-6 (III) превращен р-цией с $C_6H_5NHNH_2$ в 1,8-дигидро-1-азатрибенз-[b, e, g]-азулен (IV) (Rogers C. U., Corson B.B., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2910). Однако попытки дегидрирования IV были безуспешны. Из дибенз-[a, c]-циклогептадиен-1,3-она-5 (V), пользуясь тем же методом, не удалось получить ожидаемого 1,8-дигидро-1-азатрибенз-[b, f, h]-азулена (VI). Лактам 2-амино-2′-бифенилуксусной к-ты (VII) получен при каталитич. гидрировании метилового эфира 2-нитро-2′-бифенилуксусной к-ты. Метиленовая

I VII VIII

группа VII не конденсируется с C_6H_5CHO, C_6H_5NO и *n*-$(NO)C_6H_4N(CH_3)_2$. Исходя из того, что кетон (VIII) не енолизируется с образованием дибенз-[c, e]-трополона, т. е. наличие двух бензольных ядер препятствует образованию циклогептатриенового кольца, авторы полагают, что азатрибензазулены, если их синтез возможен, должны быть неустойчивыми. 200 мл конц. H_2SO_4 и 217 г 2,2′-ди-(оксиметил)-дифенила добавляют (т-ра ниже 2°) к 1500 мл 48%-ного р-ра HBr. Смесь доводят до кипения в течение ~1 часа и кипятят еще 1 час. Получен 2,2′-ди-(бромметил)-дифенил, выход 98%, т. пл. 91—93°. Р-р 7,0 г 5-цианодибенз-[a,c]-циклогептадиен-[1,3]-имина-6 в 90 мл конц. H_2SO_4 оставляют при 20° ~на 24 часа, затем выливают в р-р 60 мл конц. H_2SO_4 в 460 мл воды. Нагревают до ~100° и пропускают сильную струю пара. Получен III, выход 4,6 г, т. пл. 78—80°; оксим, т. пл. 191—193°. Из 11,0 г III и 10,5 г $C_6H_5NHNH_2$ в 60 мл лед. CH_3COOH получен IV, выход 12,4 г, т. пл. 257—260° (из бзл.). ИК-спектр в $CHCl_3$ и C_6H_6 имеет максимум при 3,6 μ (NH-группа). V получен по известному способу (Rapoport H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1774) за исключением синтеза 2-цианодифенил-2-карбоксилилхлорида (Bell F., J. Chem. Soc., 1928, 3247). Гидролиз 6-цианодибенз-[a,c]-циклогептадиен-1,3-имина-5 (т. пл. 176—178°) проведен так же, как при получении III. 2,4-Динитрофенилгидразон V, т. пл. 240° (разл.). При нагревании 4,0 г V и 2,1 г $C_6H_5NHNH_2$ в 50 мл лед. CH_3COOH (2 часа) получено в-во с т. пл. 169—170°, возможно, фенилгидразон V. 2-Нитро-2′-бифенилкарбоксилилхлорид (IX), т. пл. 58—61°, получен из 2-нитро-2′-бифенилкарбоновой к-ты (31,33 г) и $SOCl_2$ (~70 мл). При р-ции IX с конц. NH_4OH получен амид 2-нитро-2′-бифенилкарбоновой к-ты, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). 25,87 г IX в 225 мл безводн. эфира добавляют (75 мин., —10——15°) к р-ру диазометана (~0,43 моля в 800 мл эф.), размешивают еще 12 час. ~ при 0°, концентрируют, остаток растворяют в смеси эфира и C_6H_6 и охлаждают. Выделенный диазокетон, 15,6 г, т. пл. 74—77° (разл.), подвергался перегруппировке. Получен метиловый эфир 2-нитро-2′-бифенилуксусной к-ты (X), выход 60%, т. кип. 165—170°/1 мм, т. пл. 46—48° (из CH_3OH). 10,56 г X восстанавливают водородом в присутствии Pt (20°, 1 час.) в 75 мл абс. C_2H_5OH. Получен VII, выход 72%, т. пл. 231—233° (из сп.), не диазотируется и не ацетилируется. Р. С.

61553. **Реакция хлорангидридов α, β-ненасыщенных кислот с диазометаном.** Мур (The reaction of α, β-unsaturated acid chlorides with diazomethane. Moore James A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1607—1612 (англ.)

Показано, что продолжительное взаимодействие хлорангидрида коричной к-ты (I) с CH_2N_2 приводит к 3-диазоацетил-4-фенил-Δ^2-пиразолину (II), а быстрое — к неустойчивому Δ^1-изомеру (III), который при хранении (1 неделя) превращается в стабильный II. Для подтверждения различия строения II и III синтезирован аналогично II из α-метил-I (IV) 3-диазоацетил-3-метил-4-фенил-Δ^1-пиразолин (V), в котором невозможна изомеризация в Δ^2-изомер. IV с CH_2N_2 в обычных условиях образует, как основной продукт, диазометил-α-метилстирилкетон (VI), который с метанольным C_6H_5COOAg и последующим омылением дает 3-метил-4-фенил-3-бутеновую к-ту (VII), с HCl—α-метилстирилхлорметилкетон (VIII) и с CH_3COOH—1-ацетокси-3-метил-4-фенил-3-бутен-2-он (IX). Из коричной к-ты (X) и акриловой к-ты (XI) получены 3-карбометокси-4-фенил-Δ^2-пиразолин (XII) и 3-карбометокси-Δ^2-пиразолин (XIII). Строение II, III, V, XII и XIII подтверждено УФ- и ИК-спектрами, которые изучены также для VII, VIII и IX. Р-р 0,1 моля I в эфире быстро прибавляют к CH_2N_2 (из 50 г нитрозометилмочевины (XIV)), оставляют на 12 час. при ~0° и упаривают в вакууме. Получают 8,5 г II, т. пл. 114—115° (из CH_3OH-воды). Р-р 0,02 моля I в эфире прибавляют при 5° к 0,07 моля CH_2N_2, через 1 час упаривают в вакууме, получают 2,25 г III, т. пл. 80—81° (из эф.). 0,34 моля IV в 300 мл эфира прибавляют 1,5 часа к 0,88 моля CH_2N_2 в 2,5 л эфира при 10°, доводят т-ру до ≃20°, фильтрат концентрируют в вакууме, разбавляют 500 мл гептана, получают 45 г VI, т. пл. 88—89° (из разб. сп.). Из маточного р-ра выделяют 5,5 г V. К 0,01 моля VI в 30 мл абс. CH_3OH прибавляют 0,26 г C_6H_5COOAg в 4 мл $(C_2H_5)_3N$; по окончании р-ции выделяют 1,70 г эфира VII, который при ≃20° омыляют 16%-ным метанольным KOH, получают VII, т. пл. 112—113° (из водн. ацетона). К 1 г VI в CH_3OH прибавляют по каплям 0,5 мл конц. HCl, разбавляют водой, получают 770 мг VIII. т. пл. 71—71,5° (из CH_3OH-воды). 500 мг VI в 2 мл лед. CH_3COOH нагревают (~100°, 10 мин.), упаривают в струе воздуха и экстрагируют эфиром, получают IX, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 166—169° (из сп.). Р-р 28,5 г IV в эфире, прибавляют к охлажд. р-ру CH_2N_2 (из 1 моля XIV), оставляют на 16 час. при 8°, упаривают в вакууме до 250 мл, добавляют эфирный р-р CH_2N_2 (из 50 г XIV), оставляют на 20 час. при 26°, фильтрат упаривают в вакууме, получают 14,1 г V. Из маточного р-ра при дальнейшей обработке CH_2N_2 выделяют еще 5,1 г V, т. пл. 92—93° (из CH_3OH). Из 1 г X и избытка CH_2N_2 через 12 час. получают 1,27 г XII, т. пл. 126—126,5°. Из 2,4 г XI с эфирным CH_2N_2 (—5°, 10 мин.) получают 3,46 г XIII, т. пл. 65—66°. М. Л.

61554. **Производные пиразолсульфонамидов.** Криппа, Гуарнери (Derivati pirazolsolfonamidici. Crippa G. B., Guarneri M.), Far-

maco. Ed. scient., 1955, **10**, № 10, 691—698 (итал.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, **848**) циклизацией *п*-сульфонамидофенилгидразона цианацетона (**I**) в присутствии холингидрата (**II**) приготовлен 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-5-аминопиразол (**III**). Действием **III** на *п*-ацетаминобензолсульфохлорид (**IV**) с последующим омылением полученного продукта синтезирован 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-5-(*п'*-аминофенилсульфонамидо)-пиразол (**V**). Сочетанием 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-5-оксипиразола (Gazz. chim. ital., 1942, **72**, 78) обычным путем (спирт. суспензия, обычная т-ра или небольшое нагревание) с соответствующими арилдиазонийхлоридами получены (в-во, т пл. в С° (из CH_3COOH)): 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-4-фенилазо-5-оксипиразол, 270; 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-4-анизилазо-5-оксипиразол, 270; 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-4-(*п'*-этоксифенилазо)-5-оксипиразол, 250; 1-(*п*-сульфонамидофенил)-3-метил-4-(*п'*-сульфонамидофенилазо)-5-оксипиразол, 301 (из смеси пиридина и воды); 1-(*п*-сульфонамидофенил-3-метил-5-оксипиразолил-4)-*п'*-азобензойная к-та, 320; 1-(*п*-сульфонамидо-3-метил-5-оксипиразолил-4)-*п'*-азобензолсульфоновая к-та, желтое в-во, 17.2 *г* *п*-аминобензолсульфонамида в 20 *мл* конц. HCl диазотируют 7,6 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, выливают в водн. р-р 31,6 *г* Na_2SO_3, кипятят, к р-ру добавляют 20 *мл* конц. HCl, нагревают на водяной бане, добавляют немного CH_3COOH и порошка Zn, кипящий фильтрат обрабатывают 70 *г* конц. HCl, получают хлоргидрат *п*-гидразинобензолсульфамида, свободное основание выделяют обработкой 10%-ным NaOH. К взвеси 17 *г* измельченного Na в 250 *мл* безводн. эфира за 1 час добавляют 50 *г* ацетонитрила, нагревают 1 час при 40°, через несколько часов отделяют Na-производное диацетонитрила, которое разлагают осторожно водой при охлаждении и извлекают эфиром. Эфирный экстракт упаривают, остаток смешивают с 8 *г* *п*-гидразобензолсульфамида в 160 *мл* лед. CH_3COOH, получают **I**. К суспензии 8 *г* **I** в 150 *мл* воды добавляют 10 капель **II** и кипятят 1 час, выделяют **III**, т. пл 278° (из сп.). 5 *г* **III** в диоксане смешивают при 80° с 4,4 *г* **IV** в 2 *мл* пиридина, через 24 часа (~20°) маслянистый слой по каплям выливают в воду со льдом, подкисленную (pH 4) HCl, осадок кипятят 1 час с разб. HCl (1 : 3), получают **V**, т. пл. 245° (из сп.). Л. Я.

61555. О фенилазохлорацетальдегиде. Синтез гетероциклических альдегидов. Евдокимова (Sulla fenilazocloracetaldeide. Sintesi di composti aldeidici eterociclici. Evdokimoff Vera), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 4-8, 630—640 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Фенилазохлорацетальдегид (**I**) конденсируется с дибензоилметаном (**II**) с образованием 1,5-дифенил-4-бензоилпиразол-3-альдегида (**III**), что подтверждено легким образованием моно-*п*-нитрофенилгидразона, диоксима и окислением до 1,5-дифенил-4-бензоилпиразол-карбоновой-3 к-ты (**IV**). **I** реагирует также с α-аминопиридином (**V**), давая 1 (или 2)-фенилазо-3,8-диазаинден (**VI**). При конденсации **I** с ацетоуксусным, циануксусным и бензоилуксусным эфиром в спирт. среде при ~20° образуются смеси смолистых, интенсивно окрашенных продуктов, из которых не выделено индивидуальных в-в. При действии на **I** конц. H_2SO_4 возникает желтая окраска, переходящая при нагревании в изумрудно-зеленую, при разбавлении выпадает голубоватый пигмент, окрашивающийся в красный цвет при действии щелочей. Аналогичная, также очень чувствительная цветная р-ция наблюдается при действии $AlCl_3$ на р-р **I** в органич. р-рителях. К 20 *г* фурфурола в 360 *мл* конц. HCl порциями по 20 *г* добавляют 100 *г* порошка MnO_2, кипятят 15—20 мин., добавляя понемногу 20 *г* MnO_2 и извлекают эфиром 2,3-дихлорбутен-2-аль-4-овую-1 к-ту (**VII**), выход 68%. Смешивают при 0° 1 ч. **VII** в 35 ч. воды с 1,5 моля $Ba(OH)_2$, на следующий день пропускают CO_2, осаждают Ва-соль равным объемам спирта и выделяют разб. H_2SO_4 2-окси-3-хлорбутен-2-аль-4-овую к-ту (**VIII**), выход 34%. Р-р 20 *г* **VIII** в 80 *мл* спирта добавляют к р-ру 22 *г* анилина в 80 *мл* спирта, кратковременно нагревают, получают хлоргидрат дианила хлормалонового альдегида (**IX**), выход колич. **IX** кипятят с водой, получают моноанил (**X**). 1 моль **X** кратковременно кипятят с небольшим избытком 30%-ного KOH, слабо подкисляют H_2SO_4, подщелачивают содой, промывают эфиром, подкисляют H_2SO_4 и извлекают эфиром хлормалоновый альдегид (**XI**), выход 80%. В водн. р-р 1 моля **XI**, содержащий CH_3COONa, при ~0° прибавляют диазораствор из 1 моля анилина, 1 моля $NaNO_2$ и 2,5 моля HCl, получают **I**, выход почти колич. К р-ру Na-соли **II** (0,02 моля **II** в 100 *мл* сп. и спирт. р-р 0,02 моля C_2H_5ONa) добавляют р-р 0,2 моля **I** в 180 *мл* абс. спирта, на следующий день фильтруют и упаривают, получают **III**, т. пл. 154—155°; моно-*п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 167—168° (из сп.); диоксим, т. пл. 192—193° (из разб. сп.). Водно-пиридиновый р-р 0,5 *г* **I** окисляют 3%-ным $KMnO_4$, на другой день фильтруют, подкисляют разб. HCl, получают **IV**, т. пл. 196—197° (из разб. сп., 1 : 1). 0,01 моля **I**, 0,02 моля **V** в 50 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, через несколько часов упаривают, получают **VI**, т. пл. 99—100° (из лигр.). Л. Я.

61556. Антипириновые аналоги эфедрина и родственные соединения. Бодендорф, Циглер (Über Antipyrinanaloge des Ephedrins und verwandte Verbindungen. Bodendorf K., Ziegler Wolfgang), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 11-12, 500—510 (нем.)

При р-ции антипирина (**I**) с CH_3CH_2COCl в присутствии $AlCl_3$ образуется этилантиперилкетон (**II**), который при бромировании превращается в α-бром-**II** (**III**). **III** при взаимодействии с CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, *изо*-C_3H-NH_2 и $(CH_3)_2NH$ дает 2-метиламино-(**IV**), 2-этиламино-(**V**), 2-изопропиламино-(**VI**) и 1-антипирил-(4)-1-оксо-2-диметиламинопропан (**VII**) соответственно. 1-Антипирил-(4)-1-оксо-2-аминопропан (**VIII**) при р-ции **III** с NH_3 не может быть получен. **IV** легко расщепляется на оптич. изомеры с помощью винной к-ты (**IX**). Гидрирование солей **IV**, **V**, **VI** и **VII** над Pt или самих оснований над скелетным Ni (**X**) приводит к получению 2-метиламино-(**XI**), 2-этиламино-(**XII**), 2-изопропиламино-(**XIII**) и 1-антипирин-(4)-2-диметиламинопропанола-1 (**XIV**). Для получения диастереоизомерных аминоспиртов **XI**—**XIV** синтезирован антипирилметилдикетон (**XV**). Р-ция **II** с $C_5H_{11}ONO_2$ ведет к 1-антипирил-(4)-1-оксо-2-изонитрозопропану (**XVI**); однако превращение **XVI** в **XV** не удается. При гидрировании **XVI** образуется не смесь диастереоизомеров, но один из изомеров 1-антипирил-(4)-2-аминопропанола-1. Из **III** и CH_3COOK образуется 1-антипирил-(4)-1-оксо-2-ацетоксипропан (**XVII**), который легко омыляется в антипирил-(4)-α-оксиэтилкетон (**XVIII**), последний при окислении превращается в **XV**. Восстановительное аминирование **XV** и **II** с CH_3NH_2 приводит к диастереоизомеру **XI** (**XIa**) и 1-антипирил-(4)-1-метиламинопропану (**XIX**) соответственно. Суспензию 188 *г* **I** в 1 *л* CS_2 постепенно при охлаждении смешивают с 125 *г* $AlCl_3$; постепенно прибавляют 50 *г* CH_3CH_2COCl, нагревают до кипения, добавляют 40 *г* CH_3CH_2COCl и через несколько часов 125 *г* $AlCl_3$, кипятят 2—3 дня, сливают CS_2, остаток разлагают водой (общий объем 4 *л*), оставляют на 12 час., получают **II**, выход 90%, т. пл. 146° (из сп.). Из 245 *г* **II** в 800 *мл* $CHCl_3$ и 160 *г* Br_2 (охлаждение, 1 час) получают **III**, выход 80%,

т. пл. 145° (из сп.). Смесь 161,5 *г* **III**, 350 *мл изо*-C_3H_7OH и 150 *мл* 20%-ного водн. CH_3NH_2 нагревают 3 часа при 50—60°, упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в миним. кол-ве кипящего спирта, получают бромгидрат (БГ) **IV**, к маточному р-ру добавляют $CH_3COOC_2H_5$, общий выход 70%, т. пл. 233—236° (разл.; из сп.); **IV**, т. пл. 130° (из лигр.-этилацетата); хлоргидрат (ХГ) **IV**, т. пл. 225°. Аналогично получают (перечисляются в-во, т. пл. в °С): БГ **V**, 227—229 (разл.); нитрат **V**, 174—176 (разл.); ХГ **V**, 221 (разл.); БГ **VI**, выход 70%, 238—241 (разл.; из сп.); нитрат **VI**, 209; ХГ, 223; БГ **VII**, 203—206 (разл.). Смешивают р-р **IV** в C_4H_9OH с горячим р-ром вычисленного кол-ва **IX**, добавляют $CH_3COOC_2H_5$, кристаллы растворяют в горячем разб. спирте, добавляют ацетон, получают четырехугольные кристаллы (почти чистая *d*-форма) и иглы — сильнозагрязненная *l*-форма; при повторении операций и кристаллизации получают чистые *d*- и *l*-формы; свободные основания, т. пл. 130° (высаживание эф. из $CHCl_3$), $[\alpha]\,D \pm 28°$. К р-ру 20 *г* БГ **IV** в 40 *мл* 20%-ного спирта прибавляют эквивалентное кол-во 30%-ного NaOH, смесь гидрируют над 2 *г* **X** при 3 *ат* H_2, насыщают K_2CO_3, экстрагируют *н*-C_4H_9OH, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* смеси этилацетата и *изо*-C_3H_7OH, прибавляют вычисленное кол-во р-ра безводн. HNO_3 в той же смеси, получают нитрат **XI**, выход 70%, т. пл. 159°, аналогично получают ХГ **XI**, т. пл. 163—165° (разл.). 10 *г* БГ **IV** в 30 *мл* 20%-ного спирта гидрируют над Pt (из 0,1 *г* PtO_2), обрабатывают, как выше описано, получают ХГ **XI**, выход 80%. Аналогично при гидрировании над **X** получают (перечисляются в-во, т. пл. в °С): **XII**, 123, ХГ, 150 (разл.); нитрат, 154; иодметилат, 154—156; хлоргидрат **XIII**, 162—163 (разл.); нитрат **XIII**, 178—180; нитрат **XIV**, 165. К р-ру 80 *г* **II** в 500 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 40 *г* $C_5H_{11}ONO_2$ и 50 *мл* насыщ. эфирного р-ра HCl (газ), отжимают кристаллы **XVI**, к жидкой фазе добавляют $C_5H_{11}ONO_2$ и эфирный HCl (газ), вновь отжимают кристаллы, общий выход 80%, т. пл. 218—219° (разл.; из воды). Растворяют при нагревании 10 *г* **XVI** в 40 *мл* 50%-ного спирта и 8 *мл* 30%-ного NaOH, р-р гидрируют над 1 *г* **X** (~20°, 3 *ат*) и выделяют 1-антипирил-(4)-2-аминопропанол-1, т. пл. 141° (из бзн.); нитрат, т. пл. 144°. Смесь 100 *г* **III**, 40 *г* CH_3COOK и 80 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа и выделяют **XVII**, выход 80%, т. пл. 148° (из бзл.). Смесь 50 *г* **XVII**, 200 *мл* спирта и эквивалентного кол-ва конц. NaOH нагревают 3—4 часа при 40—50° и выделяют **XVIII**, выход 80%, т. пл. 105° (из бзн.). Из 35 *г* **XVIII** в 150 *мл* 60%-ной CH_3COOH и 9 *г* CrO_3 (0°, 2—3 часа) получают 16 *г* **XV**; маточный р-р выпаривают в вакууме, получают еще 14 *г* **XV**, т. пл. 224° (разл.; из *изо*-C_3H-OH). Суспензию 7 *г* **XV** в 100 *мл* CH_3OH оставляют на 2 часа с 6 *мл* 20%-ного водн. CH_3NH_2 и гидрируют над 2 *г* **X** при 40° и 60 *ат*, получают 6,5 *г* **XIa**; хлоргидрат, т. пл. 220—221° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH-этилацетата). Суспензию 15 *г* **II** в 100 *мл* спирта и 25 *мл* 20%-ного CH_3NH_2 гидрируют над 5 *г* **X** при 60° и 70 *ат* и выделяют через ХГ **XIX**, т. пл. основания 105° (из бзн.). Г. Ш.

61557. О красителях с антипириновыми ядрами. V. Гидролиз красителей с заместителями в орто-положении. Гинзбург О. Ф., Иоффе Д. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1739—1743

Конденсацией антипирина (2 моля) с *о*-хлор-, *о*-метокси-, *о*-сульфо- и *п*-сульфобензальдегидами в спирте в присутствии HCl к-ты (~20°, 12 час.) с последующей обработкой 10%-ным NaOH получены замещ. в фенильном ядре диантипирилфенилметаны (I) (ниже приведены заместитель, выход в %, т. пл. оснований и солей в °С): *о*-метокси, 66, 216—217° (из бзл.-бзн.), хлоргидрат, 184—185° (разл.); пикрат, 165—166; *о*-хлор, 70, 260—261°; пикрат, 199—200; *о*-сульфо (из Na-соли в воде), 73, т. разл. 288—290°; *п*-сульфо-, (из Na-соли в воде) 93, т. разл. 300—302° (из сп.). Окислением полученных **I** (2 *г*) а также *о*-нитропроизводного (сообщение IV см. РЖХим, 1956, 54304) с помощью 0,5 *мл* HNO_3 (прибавление 20 мин.) в 20 *мл* кипящей HCl (*d* 1,17) в присутствии 0,2 *г* $NaNO_2$ с последующим подщелачиванием р-ром NaOH и кипячением получены соответствующие замещ. диантипирилфенилкарбинолы, переводившиеся нагреванием с пикриновой к-той (**II**) в диантипирилфенилметановые красители общей ф-лы

$[\overline{CON(C_6H_5)N(CH_3) = C(CH_3)C} = C(C_6H_4R)\ \overline{C = C(CH_3)N(CH_3)N(C_6H_5)CO}]^+X^-$,

где R = H (**III**), *о*-Cl (**IV**), *о*-NO_2 (**V**), *о*-SO_3^- (**VI**), *п*-SO_3^- (**VII**), *о*-OCH_3 (**VIII**) и X^--анион **II**. Красители **VI** и **VII** получались непосредственно из соответствующих **I** при окислении и являются бетаинами. Измерена константа гидролиза (K_1) красителя до соответствующих карбинолов по методу, описанному в сообщении IV. Ниже приведены т. пл. K_1 красителей (в скобках указано K_1 соответствующих параизомеров): **III**, $2{,}5 \cdot 10^{-7}$; **IV**, 109—112°, $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ ($8{,}0 \cdot 10^{-7}$); **V**, 130—132°, $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$) **VI**, —, $2{,}5 \cdot 10^{-11}$, **VII**, —, $2{,}4 \cdot 10^{-6}$, **VIII**, 134—136, —. Сравнение показывает, что отрицательные заместители в пара-положении фенильного ядра усиливают гидролиз красителей, тогда как в орто-положении, наоборот, ослабляют. Этот факт объяснен экранирующим действием заместителей по отношению к находящемуся рядом с ними центральному атому С. Н. С.

61558. Конденсация антипирина с гетероциклическими альдегидами. Клоза (Kondensation von Antipyrin mit heterocyclischen Aldehyden. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1956, **289 61**, № 2, 65—71 (нем.)

В поисках новых медикаментов синтезирован ряд производных антипирина (I), в-в общей ф-лы RCH (антипирил-4)$_2$ (**II**), путем конденсации **I** с альдегидами. Смешивают 5 *г* **I** в 5 *мл* конц. H_2SO_4 с 1,8 *г* C_6H_5CHO, нагревают 90 мин. при 80—90°, при охлаждении добавляют 10-кратное кол-во воды, слабо подщелачивают разб. NH_4OH, через 30 мин. отфильтровывают **II** (R = C_6H_5), т. пл. 203—205° (из сп.), может кристаллизоваться с 1 молекулой $CHCl_3$ (т. пл. 112—118°). Аналогично из **I** и соответствующих альдегидов получают **II** (приводятся R, т. пл. **II** и т. пл. его кристаллов с 1 молекулой $CHCl_3$ в °С): *п*-$CH_3OC_6H_4$, 190 (окрашивается в красный цвет, разложение продолжается до 240°), —; *п*-HOC_6H_4 (без добавления NH_4OH), >260 (разл.; из сп.), —; *м*-$NO_2C_6H_4$ (**III**) (без NH_4OH), 177—179, 146—148; антипирил-4 (нагревают 2 часа), 238—240 (разл.), с 6 молекулами воды, т. пл. 195—197°; пиридил-2 (15-кратное кол-во воды), 211—213 (из сп.), —; пиридил-3, 115—117 (из сп.-воды), 83—85; пиридил-4 (нагревают 13—30 мин.), 243—245 (из сп.), —; 6 метилпиридил-2 (нагревают 6 час.), 213—215 (из сп.), 202—204; хинолил-2 (нагревают 2 часа), 173—175 (из сп.), 137—139 (разл.); хинолил-4 (нагревают 2 часа), 251—253 (из сп.-воды), 123—125. Аналогично из пиридиндиальдегида-2,6 и 4-метилпиридиндиальдегида-2,6 (нагревают 3 часа) получают 2,6-*бис*-(ди-(4-антипирил)-метил)-пиридин и 2,6-*бис*-(ди-(4-антипирил)-метил)-4-метилпиридин, т-ра плавления и т-ра плавления кристаллов с 1 молекулой $CHCl_3$ соответственно 206—208° (из сп.-воды), 179—181° и 266—268° (из сп.-воды), 183—185°. 2 *г* **III** растворяют в 20 *мл* горячей конц. HCl, после охлаждения постепенно добавляют 14—16 *г* $SnCl_2$, выдерживают 70 мин. при 50—60°, охлаждают, подщелачивают конц. KOH, осадок кипятят с 96%-ным спиртом, вытяжку упаривают, разбавляют водой, получают **II** (R=*м*-$H_2NC_6H_4$), т. пл. 145—147° (из сп.-воды); ацетильное производ-

ное, т. пл. 203—205° (из сп.). Смесь 1,5 *г* ванилина и 5 *г* **I** в 6 *мл* конц. HCl нагревают 2 часа при 85—95°, оставляют на 12 час.; добавляют 15-кратное кол-во воды, получают **II** (R = 3-метокси-4-оксифенил), т. пл. 110—113° (из воды). Т. А.

61559. Гидразиды некоторых пиридазонилзамещенных кислот. Мак-Миллан, Кун, Мак-Миллан, Шварц, Кинг (Hydrazides of some pyridazonyl substituted acids. McMillan Freeman H., Kun Kenneth A., McMillan Carol B., Schwartz Benjamin S., King John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 407—410 (англ.)

Алкилирование пиридазона-6 (**I**) и его гомологов этиловыми эфирами бромалифатич. к-т (**II**) приводит к эфирам пиридазонилзамещ. к-т N = CRCR′= CR″-CONC$_n$H$_{2n}$COOH (**III**, к-та), которые с гидразином образуют гидразиды **III**. Микробиологич. испытания гидразидов проводятся по описанному ранее методу (Sanford и др., J. Natl. Cancer Inst., 1951, 11, 773). Получение гомологов **I**. К кипящему р-ру 0,205 моля 3-карбокси-5-метил-4,5-дигидро-**I** в 200 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям 0,21 моля Br_2, кипятят 15 мин., добавляют 200 *мл* воды и выпаривают досуха в вакууме, получают 3-карбокси-5-метил-**I**, выход 89%, т. пл. 275° (разл., из воды), который после плавления и последующей перегонки при 100 *мм* дает 5-метил-**I** (**IVa**), выход 52%, т. п. 158—159° (из бзл.). Смесь спирт. р-ров β-метиллевулиновой к-ты и гидразингидрата выпаривают досуха в вакууме и получают 3,4-диметил-4,5-дигидро-**I**, выход колич., т. пл. 111,5—112,5° (из петр. эф.), который путем бромирования (см. выше), превращают в 3,4-диметил-**I** (**IVб**), выход 81%, т. пл. 232—233° (из бзл.). Из α-метиллевулиновой к-ты аналогично получают 3,5-диметил-4,5-дигидро-**I**, выход колич., т. пл. 62,5—63,5° (из петр. эф.), и затем бромгидрат 3,5-диметил-**I**, выход 3 *г*, т. пл. 255° (разл., из воды и CH_3OH). При нейтр-ции водн. маточного р-ра и упаривании в вакууме досуха получают 3,5-диметил-**I** (**IVв**), выход 61%, т. пл. 130—131° (из бзл. и петр. эф.). Из α, β-диметиллевулиновой к-ты аналогично получают 3,4,5-триметил-4,5-дигидро-**I**, выход 61%, т. пл. 85—86° (из петр. эф.), и затем 3,4,5-триметил-**I** (**IV г**) (выделение при pH 7), выход 74%, т. пл. 249,5—250° (из этилацетата и воды). 3-Этил-4,5-дигидро-**I** превращают путем бромирования в 3-этил-**I** (**IVд**), выход 42,5%, т. пл. 95° (из петр. эф.). Получение эфиров **III**. В р-р C_2H_5ONa (из 0,55 *г-атом* Na и 450 *мл* абс. спирта) прибавляют 0,55 моля **IV** и затем по каплям при <20° 0,55 моля **II**, кипятят 3 часа, фильтрат упаривают в вакууме и эфир **III** извлекают C_6H_6. Гидразиды **III** получают нагреванием эфиров **III** с небольшим избытком гидразингидрата в спирте, отгонкой р-рителя в вакууме и кристаллизацией остатка из C_6H_6 или спирта. Некоторые эфиры **III** с большим мол. весом или пространственно экранированные требуют применения *н*-C_3H_7OH при кипячении или нагревании под давлением. Перечисляются исходные **IV** и **II**, заместители R, R′, R″, C$_n$ H$_{2n}$ у **III**, выход в % и т. кип. в °С *мм* этилового эфира **III**, выход и т. пл. гидразида **III**: 3-метил-**I** (**IVe**) (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3222), β-бромпропионовой, CH_3, H, H, $(CH_2)_2$ 46,5, 124/0,5, 80, 151—153; **IVe**, ω-бромундекановой, CH_3, H, H, $(CH_2)_{10}$, 47,5, 166—170/0,04, 18(120°, 24 часа) 85—87; **IVe**, α-бром-*н*-масляной, CH_3, H, H, $(CH_2)_3$, 79, 92/0,05, 77, 125,5—127,5; **IVe**, α-бром-*н*-валериановой, CH_3, H, H, $(CH_2)_4$, 82,5, 111/0,15, 44, 112—115; **IVe**, α-бром-*н*-гексановой, CH_3, H, H, $(CH_2)_5$, 79,5, 117/0,3, 49, 122—124; **IVe**, α-бром-*н*-гептановой, CH_3, H, H, $(CH_2)_6$, 63, 129/0,2, 53, 108—109; **IVe**, α-бромфенилуксусной (прибавление при <10° и нагревание 1 час при 50°) CH_3, H, H, CHC_6H_5, 38, —, т. пл. 121—123° (из абс. сп.), 79 (130°, 24 часа), 191—192); **IVa**, бромуксусной (**V**) (прибавление при <10°, кипячение 1 час), H, H, CH_3, CH_2, 41, —, т. пл. 75—76° (из петр. эф.), 73, 203—204,5; **IVв**, **V**, CH_3, H, CH_3, CH_2, 40, —, т. пл. 107—108°, 44, 194—196; **IVб**, **V**, (прибавление при <20°, кипячение 3 часа), CH_3,CH_3, H, CH_2, 69, 130/0,2, 78, 205—206; **IVг**, **V** (<10°, кипячение 1 час.), CH_3, CH_3, CH_3, CH_2, —, т. пл. 123—126° (из сп.). 79, 217—221; **IVд**, **V** (<20° и кипячение 3 часа), C_2H_5, H, H, CH_2 70, 110—111/0,09, т. пл. 48—50°, 65, 170—171; 3-фенил-**I**, **V**, (<10°, кипячение 1 час), C_6H_5,H, H, CH_2, 66,2,—, т. пл. 100—102°, 75, 211—213; 3-(*п*-бромфенил) **I**, **V** (тоже), *п*-BrC_6H_4, H, H, CH_2, 53, —, т. пл. 171—172°, 56 (100°, 4 часа), 223—226. Получены также следующие гидразиды **III** (перечисляются заместители, выход в %, т. пл. в °С): H, H, H, CH_2, 72, 213—216; CH_3, H, H, CH_2, 88, 199—200; CH_3, H, H, CH_3CH, 65, 134,5—135; CH_3, H, H, $(CH_3)_2C$, 22 (120°, 65 час.), 165—166. Отмечается, что CH_2=$CHCOOC_2H_5$ (образуется из $BrCH_2CH_2COOC_2H_5$ и C_2H_5ONa) алкилирует **IVe**, но **I** не реагирует с этилметакрилатом. Б. Д.

61560. Синтез в ряду 4-метил-5-(ω-карбоксиалкил)-имидазолидона-2. Чжан Цзинь (4-甲基-2-氧代-四氫化咪唑-2-脂酸的合成. 張錦), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1955, **21**, № 2, 178—189 (кит.; рез. англ.); 中國科學, Чжунго кэсюэ, Acta Sci. Sinica, 1955, **4**, № 4, 537—546 (англ.)

Ацилированием 4-метилимидазолона-2 (**I**) различными ω, ω′-карбэтоксиацилхлоридами в условиях р-ции Фриделя — Крафтса получены 5-(δ-карбэтокси-γ-метилбутирил)-(**IIa**), 5-(δ-карбэтокси- γ,γ-диметилбутирил)-(**IIб**), 5-(ω-карбэтокси-*н*-нонаноил)-(**IIв**) и 5-(ω-карбэтокси-*н*-гептадеканоил)-4-метилимидазолон-2 (**IIг**). При каталич. гидрировании **II** переходят соответственно в 5-(δ-карбэтокси-γ-метилбутил)-(**IIIa**), 5-(δ-карбэтокси-γ,γ-диметилбутил)-(**IIIб**), 5-(ω-карбэтокси-*н*-нонанил)-(**IIIв**) и 5-(ω-карбэтокси-*н*-гептадеканил)-4-метилимидазолидон-2 (**IIIг**). Омылением **III** получены соответствующие к-ты HN — CONHCH (CH_3) CH — CH_2 — C$_n$H$_{2n}$ — COOH, где C$_n$H$_{2n}$ = — CH_2CH (CH_3) CH_2 — (**IVa**), C$_n$H$_{2n}$ = = CH_2C $(CH_3)_2CH_2$ — (**IVб**), C$_n$H$_{2n}$ = — $(CH_2)_8$ — (**IVв**) и C$_n$H$_{2n}$ = — $(CH_2)_{16}$ — (**IVг**). Микробиологич. испытание **IVa — в** показало, что они являются хорошими антибиотиками против *Lactobacillus casei* и *Saccharomyces cerevisiae* № 139. Вследствие нерастворимости в воде испытания **IVг** не производились. Ангидрид β-метилглутаровой к-ты получают из к-ты и $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 3 часа и упаривание в вакууме), выход 24 *г* из 30 *г* к-ты, т. пл. 46—47° (из абс. эф.). Смесь 20 *г* ангидрида и 12 *мл* абс. спирта кипятят 5 час. и выделяют 19 *г* γ-карбэтокси-β-метилмасляной к-ты, т. кип 144—146°/3 *мм*; хлоргидрат (**V**) получен действием $SOCl_2$ при 50—55°, выход 18 *г* из 17 *г* к-ты, т. кип. 118—119°/20 *мм*. К р-ру 1 *г* **I** и 2,5 *г* **V** в 20 *мл* нитробензола прибавляют 4 *г* $AlCl_3$ и размешивают 2 часа при 30—40° (точное соблюдение т-ры обязательно для получения всех **II**) и выделяют **IIa**, выход 89%, т. пл. 137—138° (из 50%-ного сп.). Аналогично из 3 *г* хлорангидрида γ-карбэтокси-β,β-диметилмасляной к-ты и тех же кол-в других реагентов (65°, 4 часа) получают **IIб**, выход 93%, т. пл. 163—164° (из сп.); из 3 *г* $C_2H_5OOC\,(CH_2)_8\,COCl$ (65—75°, 4 часа) получают 2,5 *г* **IIв**, т. пл. 163—165° (из абс. сп.), и из 1,8 *г* $C_2H_5OOC\,(CH_2)_{16}COCl$ (**VI**), 0,5 *г* **I**, 12 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 2 *г* $AlCl_3$ (75—85°, 5 час.) — **IIг**, выход 76%, т. пл. 161—162° (из абс. сп.). 1,3 *г* **IIa** в 20 *мл* CH_3COOH, очищ. CrO_3, гидрируют над 0,2 *г* PtO_2, из фильтрата

отгоняют CH_3COOH в вакууме, к оставшемуся **IIIа** прибавляют 5 *мл* спирта + 10 *мл* 1 н. NaOH и смесь кипятят 2 часа. Р-ритель удаляют в вакууме и подкислением 1 н. HCl получают 0,7 *г* **IVа**, т. пл. 175—182 (из 50%-ного сп.). Аналогично из 0,67 *г* **IIб** получают **IIIб** и 0,57 *г* **IVб** (смесь диастереоизомеров), т. пл. 213—220°; из 1,55 *г* **IIв** получают **IIIв** и затем (20 *мл* спирта + 10 *мл* 2н. NaOH, 1 час) 1,28 *г* **IVв**, т. пл. 151—153° (из абс. сп.); из 0,4222 *г* **IIг**, 0,1 *г* PtO_2 и 60 *мл* CH_3COOH — 0,3 *г* **IIIг**, т. пл. 74—75° (из абс. сп.), и затем из 0,25 *г* **IIIг** (20 *мл* спирта, 5 *мл* 1 н. NaOH, 2 часа) 0,22 *г* **IVг**, т. пл. 147—148° (из абс. сп.). К р-ру 37 *г* $C_2H_5OOC(CH_2)_{16}COOC_2H_5$ в 4 *л* спирта при 5° прибавляют спирт. р-р 3 *г* NaOH, выдерживают при 7° 3 дня и при 22° 3 дня, фильтрат упаривают досуха, остаток экстрагируют эфиром и подкисляют 1 н. HCl, получают 14,5 *г* $C_2H_5OOC(CH_2)_{16}COOH$, т. пл. 72—73° (из абс. сп.), из которой действием $SOCl_2$ (50—60°, 5 час.) получают **VI**, выход 1,4 *г* из 1,7 *г* к-ты, т. пл. 45—47° (из гексана). Б. Д.

61561. Циннолины. I. Синтез 3-нитро- и 3-аминоциннолинов. Баумгартен, Де-Браннер (Cinnolines. I. A synthesis of 3-nitro- and 3-aminocinnolines. Baumgarten Henry E., DeBrunner Marjorie R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3489—3493 (англ.)

Диазотированием *о*-аминобензальдегида (**I**), *о*-аминоацетофенона (**II**), антраниловой к-ты (**III**) или ее метилового эфира (**IIIа**) и сочетанием образующихся диазосоединений с CH_3NO_2 (**IV**) в разб. р-ре получены соответственно *о*-формил-(**IVа**), *о*-ацетил-(**Vб**), *о*-карбокси-(**Vв**) и *о*-карбометокси-(**Vг**)-фенилгидразоны нитроформальдегида; **Vа** и **б** циклизованы действием разб. р-ра NaOH в 3-нитро-(**VIа**) и 4-метил-3-нитро-(**VIб**)-циннолины, восстановленные Sn и HCl в 3-амино-(**VIIа**) и 4-метил-3-амино-(**VIIб**)-циннолины. Попытки получения циннолинов из **Vв** и **Vг** как нагреванием их с р-ром NaOH, так и действием при различных т-рах $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOK (Na) не увенчались успехом; в этих опытах выделены в-ва, т. пл. 112,5—113,5° и 83,5—85° (из водн. сп.), неустановленного строения. Смесь 0,036 моля **I** и 0,036 моля $NaNO_2$ в небольшом кол-ве воды добавляют при 0° к 0,075 моля конц. HCl и 10 *г* льда, фильтруют, выливают на 15 *г* льда, фильтрат приливают к смеси р-ра 0,036 моля **IV** в 5 *мл* спирта с р-ром 0,036 моля NaOH в 20 *мл* воды и 100 *г* льда и отделяют **Vа**, выход 57—63%, т. пл. 160—160,6° (из ацетона). К смеси 0,05 моля конц. HCl, 10 *мл* воды и 10 *г* льда добавляют при 0° 0,05 моля хлоргидрата **II**, приливают по каплям р-р 3,5 *г* $NaNO_2$, полученный р-р вливают в смесь 0,05 моля NaOH и 200 *г* льда в 0,5 *л* воды с 0,05 моля **IV** в 10 *мл* спирта, размешивают 1 час и получают **Vб**, выход 90%, т. пл. 169,5—170° (из ацетона). Аналогично из **III** получают **Vв**, выход 73%, т. пл. 177—178,5° (разл.; из CH_2Cl_2), а из **IIIа** — **Vг**, выход 95%, т. пл. 111—112° (из CH_3OH). К 0,059 *г* NaOH в 30 *мл* воды добавляют 2,35 *г* **Vа**, р-р оставляют на 2 часа при 20° и отделяют **VIа**, выход 39%, т. пл. 205,5—206,5° (из CH_3OH); или к р-ру 3 *г* **Vа** в 0,2 *л* ацетона добавляют 30 *г* активизированной Al_2O_3, оставляют смесь на 36 час. при 20° и получают **VIа**, выход 43%. Аналогично получают **VIб**, выход 59%, т. пл. 188—189° (из сп.). К суспензии 0,8 *г* **VIа** в 18 *мл* 6 н. HCl приливают 4,3 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 4,5 *мл* конц. HCl, нагревают 15 мин. при 100° и получают **VIIа**, выход 31%, т. пл. 165—166° (из бзл.). Аналогично (кипячение 1 час) получают **VIIб**, выход 76%, т. пл. 159,5—160° (из бзл.). Д. В.

61562. Конденсация анисового спирта или бензилового спирта с ароматическими аминами. Хирао, Хаяси (アニスアルコール,ベンジルアルコールと芳香族アミンの縮合．平尾一郎，林正樹)，薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 853—855 (япон.; рез. англ.)

При конденсации $C_6H_5CH_2OH$ или *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$ анилином, 2-аминопиридином или 2-аминопиримидином путем нагревания в присутствии щелочей получены соединения общей ф-лы *п*-$RC_6H_4CH_2NHR'$. Далее приводятся R, R′, выход в % и т. пл. в °C: CH_3O, 2 пиридил, 62, 123—124; CH_3O, C_6H_5, 51, 63—64; H, 2 пиримидил, 44, 79—81; H, 2-пиридил, 81, 94—95; H, C_6H_5, 61; хлоргидрат, т. пл. 214—215°. Т. А.

61563. Циклизация аминоалкиламиноалканолов в пиперазины с помощью скелетного никеля. Плант, Ллойд, Шиллинг, Клапп (Cyclization of aminoalkylaminoalkanols to piperazines with a raney nickel catalys. Plante Laurence T., Lloyd W. G., Schilling C. E., Clapp Leallyn B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 82—85 (англ.)

При каталитич. циклизации $CH_3C(CH_3)(NH_2)CH_2NHC(CH_3)_2CH_2OH$ (**I**), с помощью скелетного Ni получается с выходом 79% замещ. тетрагидропиразин $(CH_3)_2CCH_2NHC(CH_3)_2CH=N$(**II**) (кольцо: C…N), вероятно, по схеме: **I** → $CH_3C(CH_3)(NH_2)CH_2NHC(CH_3)_2CHO$ (**III** → → $(CH_3)_2CCH_2NHC(CH_3)_2CH(OH)NH$ (кольцо: C…NH) (**IV**) ⇄ **II**. Строение) **II** подтверждается восстановлением (PtO_2) в описанный ранее 2,2,5,5-тетраметилпиперазин (**V**). Однако бензоилирование **II** в условиях р-ции Шоттен — Баумана приводит к образованию N,N′-дибензамида **IV** (**VI**) (выход 78%, т. пл. 234,4—235,0° (возгонка при 200°/0,4 *мм*)), что свидетельствует о состоянии равновесия **II** и **IV**. Возможное строение **VI**, как производного **III**, исключается по следующим причинам: **VI** при восстановлении избытком $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране дает N,N′-дибензил-**V** (выход 70%, т. пл. 164,4—165,4°; пикрат, т. пл. 211,0—212,9°); ИК-спектр **VI** не показывает CHO-группы; **VI** не образует оксима, фенилгидразона, семикарбазона и при окислении щел. $KMnO_4$ не дает ожидаемой дибензамидокислоты. Попытки приготовить О-ацетильное производное **VI** приводят к образованию с выходом 41% 1,4-дибензамидо-**V**, т. пл. 270—273°. **II** оказался способным к диспропорционированию, а также к восстановлению при ~20° за счет H гидроксильного р-рителя. Так при гидрировании хлоргидрата **II** с Pt (из PtO_2) при поглощении 30% теоретич. кол-ва H_2 получается **V** с выходом 86%. Нитрозирование **II** в водн. р-ре приводит к образованию N, N′-динитрозо-**V** (т. пл. 210—212°), выход 60%, в то время как выход при диспропорционировании не может превышать 50%. Подобно этому как **II**, так и **V** с фенилизотиоцианатом в абс. спирте (кипячение 30 мин.) дают N,N′-*бис*-(фенилтиокарбамидо)-V, выход 24 и 94% соответственно; в безводн. толуоле выход из **II** только 11,5%, так как образование в-ва идет только путем диспропорционирования. При действии на **II** р-ра пикриновой к-ты в спирте получают с колич. выходом пикрат **V** (темнеет при 260° и взрывает ~275°). Циклизация $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_2NHCH(C_2H_5)CH_2OH$ привела к образованию 2,5-диэтилпиперазина (выход 25%; бензолсульфамид, т. пл. 188,2—190,4°) и 2,5-диэтилпиперазина (выход 8%). Из $CH_3C(CH_3)(NH_2)CH_2NHC(CH_3)_2CH_2NH_2$ (**VII**) и скелетного Ni при нагревании в автоклаве (дипентен, 160°, 22 часа) получают **II**, выход 17%. Смесь 38,8 *г* **I**, 10 *г* скелетного Ni, смоченного спиртом, перегоняют с колонкой, из отгона выкристаллизовывается 8,2 *г* **II**, т. пл. 83—84° (из пентана), ИК-спектр 6,03 μ в CCl_4 (C = N-связь). Остаток отгона обрабатывают разб. HCl и упаривают при ~100°, получают 30,5 *г* моногидрата дихлоргидрата **II**, т. пл. 167—169° (разл.; из абс. сп.-ацетона, 20 : 1). Из **V** получают N,N′-ди-

нитрозо-V, выход 74%. Смесь 41 *г* 2,2-диметилэтиленимина, 71 *г* изобутилендиамина и 5 *г* NH_4Cl нагревают в автоклаве при 100° 24 часа, перегонкой выделяют **VII**, выход 42%, т. кип. 80—82°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4493, d_4^{25} 0,8605; трибензоильное производное, т. пл. 201,8—202,4° (из сп.). Б. Д.

61564. Аминоалкилхиноксалины. III. Синтез нитрилов 2-фталимидоалкилхиноксалинкарбоновых-3 кислот. Михальский, Борковец, Гадачек (Aminoalkylchinoxaliny. III. Synthesa nitrilu kyselin 2-ftalimidoalkylchinoxalinkarbonových-(3). Mchalsky Jiří, Borkovec Josef, Hadáček Jaromír), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1379—1384 (чеш.)

Синтезированы нитрилы α-(*n*-диметиламинофенилимино)-β-оксофталимидоалкилкарбоновых к-т $C_6H_4(CO)_2NRCOC(CN)=N$-*n*-$C_6H_4N(CH_3)_2$ (**I**) из соответствующих N-[*x*-фталимидо-2-оксоалкил-1-пиридинийбромидов (**II**) (по Kröhnke, Chem. Ber., 1947, 80, 298). Промежуточно образуются нитроны $RCOCH = \overset{+}{N}(\overset{-}{O})$-*n*-$C_6H_4N(CH_3)_2$ (**III**), что подтверждено выделением нитронов при ведении р-ции при ~20°. Из **I** получены 2-фталимидоалкил-3-цианхиноксалины (**IV**), производные которых могут обладать туберкулостатич. активностью. Из 1-диазо-4-фталимидобутанона-**2** в CH_3OH в присутствии Ag_2O с последующей обработкой CH_2N_2 получен метиловый эфир γ-фталимидомасляной к-ты, выход 85%, т. пл. 89—90° (из CH_3OH), омыление которого (лед. CH_3COOH-конц. HCl, 100°, 1 час) дает соответствующую к-ту (**V**), выход 74%, т. пл. 117—118° (из воды). Из **V** и $SOCl_2$ (65°, 20 мин.) получают хлорангидрид **V**, р-р которого в абс. C_6H_6 обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2 при 0° и получают 1-диазо-5-фталимидопентанон-2, выход 81%, т. пл. 96° (из эф.). Последний действием 40%-ной HBr в среде лед. CH_3COOH превращают в 1-бром-5-фталимидопентанон-2, выход 94%, т. пл. 139° (из CH_3OH). 1-Бром-*x*-фталимидоалканон-2 смешивают с избытком пиридина при 60°, промывают C_6H_6, получают **II** (далее даны *x* (цифра), алкил, выход в % и т. пл. в °C (из абс. эф.-сп., все в-ва кристаллизуются с 1 молем спирта): 3, пропил (**VI**), 90, 213; 4, бутил (**VII**), 95, 228—229; 5, пентил (**VIII**), 93, 223—224; 3, бутил (**IX**), 89, 123—125 (разл.). Из смеси **VI**, *n*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ и NaCN в 50%-ном спирте (50°, 10 мин.) получают **I** (R = CH_2), выход 56,5%, т. пл. 283—284° (из бзл.-сп.); при ведении р-ции при ~20° выделен **III** (R = $C_6H_4(CO)_2NCH_2$—), т. пл. 202—204° (из бзл.-сп.; 5 : 2). Аналогично получены (даны исходное в-во, т-ра р-ции в °C, время р-ции в мин., конечное в-во, выход в % и т. пл. в °C): **VII**, 35—40, 30, **I** (R = =CH_2CH_2), 68, 194—196 (из бзл.-сп.; 1 : 1); **VIII**, 0, 30, **I** (R = $(CH_2)_3$), 80, 197,5—198 (из бзл.-сп.; 1 : 1); **IX**, ~20, 15, **I** (R = $CH(CH_3)$, 37, 184—185 (из сп.); **II** (*x*=4, алкил = пентил) (см. РЖХим, 1955, 26228) ~20°, 10, **I**) (R = $CH(CH_3)CH_2$), 60, 183—184 (из бзл. или сп.). К р-ру **I** и *o*-фенилендиамина в лед. CH_3COOH при 100° добавляют несколько капель 37%-ной HCl (при окончании р-ции смесь обесцвечивается), получают **IV**; далее перечисляются R, выход **IV** в % и т. пл. в °C: CH_2, 74, 255 (дважды из сп.); CH_2CH_2, 70, 204 (из сп.); $(CH_2)_3$, 65, 180 (из сп.); $CH(CH_3)$, 78, 183 (из сп.); $CH(CH_3)CH_2$, 74, 196. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 26227. Jaromír Plešek

61565. Аминоалкилхиноксалины. IV. Синтез 2-фталимидоалкил-3-хлорхиноксалинов. Борковец, Михальский, Подперова (Aminoalkylchinoxaliny. IV. Synthesa 2-ftalimidoalkyl-3-chlorchinoxalinů. Borkovec J., Michalský J., Podpěrová A.), Chem. listy, 1955, 49, № 9, 1405—1407 (чеш.)

Синтезированы 2-R-3-хлорхиноксалины (**I**). Смесь 2 *г* нитрила α-[*n*-диметиламинофенилимино]-β-оксо-γ-фталимидомасляной к-ты (см. пред. сообщ.), 50 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *мл* конц. HCl кипятят 7 мин., добавляют 600 *мг* *o*-фенилендиамина, 5 *мл* лед. CH_3COOH и избыток водн. р-ра CH_3COOK, охлаждают, добавляют воду, получают 2-(α-фталимидоэтил-3-оксихиноксалин) (**II**), выход 83%, т. пл. 315° (из сп.-бзл.). Аналогично получены из нитрилов α-[*n*-диметиламинофенилимино)-β-оксо-γ- и δ-фталимидовалериановой, -δ- и ε-фталимидокапроновой к-ты 2-(α-фталимидоэтил)-(**III**), 2-(β-фталимидоэтил)-(**IV**), 2-(β-фталимидопропил)-(**V**) и 2-(γ-фталимидопропил)-3-оксихинолиноксалины (**VI**) (выход в % и т. пл. в °C (из сп.) соответственно): 76, 307—308; 82, 286—288; 87, 225—226; 88,5, 235—236. 1,7 *г* **II** кипятят 1 час с 10 *мл* $POCl_3$, получают **I** (R-фталимидометил), выход 60%, т. пл. 256—257° (из сп.-бзл.). Аналогично из **IV**, **V** и **VI** получены **I** (R, выход в % и т. пл. в °C соответственно): β-фталимидоэтил, 68, 195° (из бзл.); β-фталимидопропил, 63,5, 152—153° (из сп.); γ-фталимидопропил, 70, 158° (из сп.). 400 *мг* **III** кипятят 1 час с 5 *мл* $POCl_3$ и 300 *мг* PCl_5, выливают в воду, выход **I** (R = α-фталимидоэтил) 76%, т. пл. 155—156° (из сп.). Jaromír Plešek

61566. Взаимодействие солянокислого раствора хлористого иода с производными барбитуровой кислоты. II. Барбитураты, содержащие циклогексенильную группу. Рапапорт Л. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 161—163

Изучено взаимодействие 0,1 н. солянокислого р-ра JCl (**I**) с фанодормом (5-этил-5-циклогексенилбарбитуровая к-та) (**II**) и эвипаном (5-метил-5-циклогексенил-N-метилбарбитуровая к-та) (**III**). Действие **I** на 1%-ный водн. р-р Na-соли **II** приводит к выделению J_2 и образованию иодгидрина (ИГ) **II** (т. разл. 168—171°). Получить в аналогичных условиях ИГ **III** не удалось, что объясняется, повидимому, быстрым гидролизом последнего даже при 0—5°. Автор считает, что взаимодействие **I** с производными барбитуровой к-ты, содержащими циклогексенильную группу (ЦГ), состоит в присоединении JCl к двойной связи ЦГ и последующем гидролизе иодхлорпроизводного, сопровождающемся отщеплением сперва Cl (в виде HCl) и образованием ИГ, а затем J (в виде HJ) и образованием диоксипроизводного. Выделение J_2 происходит, вероятно, в результате окисления HJ, выделяющегося при гидролизе ИГ, под действием JCl. Скорость гидролиза ИГ увеличивается с повышением т-ры. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 35904. Л. Х.

61567. Синтез 1,8-диазациклотетрадекана. Роджерс (Synthesis of 1 : 8-diazacyclo-tetradecane. Rogers M. A. Thorold), Nature, 1956, **177**, № 4499, 128—129 (англ.)

14-членный циклич. диамин, 1,8-диазациклотетрадекан $HN(CH_2)_6NH(CH_2)_6$ (**I**) синтезирован тремя путями. При восстановлении $LiAlH_4$ в кипящем тетрагидрофуране найлон 6,6-циклич. мономер и циклич. димер капролактама дают **I** (сильное основание), т. пл. 72°, т. кип. 145°/12 *мм*; дипикрат, т. пл. 248°; дихлоргидрат, т. пл. 315—319°. Третье исходное в-во для синтеза **I**, N-оксигексаметиленимин (**II**) легко окисляется на воздухе, превращаясь в полимер вероятного строения $OHC — (CH_2)_5N (\rightarrow O) = (= CH (CH_2)_5N (\rightarrow O) =)_n = CH$, $(CH_2)_5 NHOH$. Окисление (самоокисление) **II**, вероятно, протекает по схеме **II** → $(CH_2)_5N (OH)CHOOH$ → → $(CH_2)_5 CH = N \rightarrow O$ (**III**) → полимер. **III** получен в виде легко полимеризующегося кристаллич. аддукта с гидрохиноном (**IV**) окислением **II** хиноном в эфире. Из продуктов окисления **II** O_2 (в эфире) выделены кристаллич. в-во предполагаемого строения $(CH_2)_5CH=$

N(→ O)(CH₂)₃CH = N → O (V) (неустойчиво) и аддукт V с IV (VI) (окисление в присутствии IV). При гидрировании над Pt (из PtO_2) в CH_3OH V и VI переходят в дигидроксиламин $(CH_2)_6N(OH)(CH_2)_6NOH$; гидрированием последнего со скелетным Ni в лед. CH_3COOH получен I. А. Т.

61568. **Превращения 7-теофиллинэтановой кислоты.** Криппа, Криппа (Trasformazione dell'acido 7-teofillinetanoico. Crippa G. B., Crippa A.) Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 9, 616—618 (итал.; рез. англ.)

7-Теофиллинэтановая к-та (I) декарбоксилируется при нагревании до 280° с образованием кофеина. При

CH_3N—CONHCH₃, N—CH₂COOH, R
II R=COOH; III R=H

CH_3N—H, N—CH₃, O, O IV

продолжительном кипячении I с насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$ проходит расщепление пиримидинового кольца, декарбоксилирование и циклодегидратация, вероятно, по схеме: I→ II → III → IV. Л. Я.

61569. **Новые циклические системы с возможной карциногенной активностью. Часть I. Производные 4,9,10-триаза-1,2,5,6- и 1,2,7,8-дибензантрацена.** Осден, Тиммис (New ring systems of potential carcinogenic activity. Part I. Derivatives of 4 : 9 : 10-triaza-1 : 2-5 : 6- and -1 : 2-7 : 8-dibenzanthracene. Osdene T. S., Timmis G. M.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4349—4354 (англ.)

Описан синтез 4,9,10-триаза-1,2,7,8-(I) и -1,2,5,6 (II)-дибензантраценов и некоторых их 3-замещ., которые могут представлять интерес, напр., как замедлители роста раковых опухолей. Конденсацией 1-нитрозо-2-нафтиламина (III) с 2-карбометоксибензилцианидом (IV) получено 3-оксизамещ. I (V) и из 2-нитрозо-1-нафтиламина (VI) и IV синтезировано 3-оксизамещ. II (VII). Перевести V и VII в I и II через 3-хлорпроизводные не удалось. Действием P_2S_5 V и VII превращены в SH-замещ. (VIII, IX), которые восстановлены в дигидропроизводные I и II (X, XI), дегидрированные на Pd/C в I и II. Для X и XI предположена димерная структура. Получены 3-анилинозамещ. I и II (XII и XIII) и S —CH_3-производное IX (XIV). Конденсацией III и VI с 2-цианбензилцианидом (XV) получены 3-аминозамещ. I и II (XVI и XVII). Р-цией $C_6H_5CH_2CN$ с III и VI синтезированы соответственно 2-амино-3-фенил-(XVIII) и 3-амино-2-фенил-(XIX)-5,6-бензхиноксалины. Перевести XVIII в CHO-производное действием HCOOH (также в присутствии H_2SO_4, HCOONa, $ZnCl_2$) или $HC(OC_2H_5)_3$ не удается. Попытка гидрирования II с Pd/C в CH_3COOH не удалась. Кипятят 5 мин. 5,16 *г* III и 5,7 *г* IV в спирт. C_2H_5ONa (0,8 *г* Na, 100 *мл* спирта). Выход V 5,5 *г*, т. пл. 362—363° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из VI и IV (кипячение 10 мин.), получают VII, т. пл. 308—309° (из лед. CH_3COOH). Кипятят 30 мин. 1,0 *г* VII с 20 *мл* $POCl_3$ и 1,0 *г* PCl_5. Выход 3-хлорзамещ. II 1,3 *г*, т. пл. 288° (из бзл.). При дегалогенировании его H_2 с Pd/C в CH_3COOH снова получен VII. Заменить OH на Cl в V действием $POCl_3$, $POCl_3$+ PCl_5 и $SOCl_2$ не удалось. Кипятят 4 часа 1,5 *г* VII с 1,2 *г* P_2S_5 в 20 *мл* сухого пиридина и горячий р-р фильтруют в кипящую воду (250 *мл*). Выход IX 1,5 *г*, т. пл. 352° (из пиридина и 2-этоксиэтанола). Аналогично получают VIII из 1,5 *г* V, выход 1,55 *г*, т. пл. 317—318° (из пиридина). Энергично кипятят 6 час. 6,0 *г* VIII с 30 *г* влажного свежеприготовленного скелетного Ni в 60 *мл* 80%-ного диоксана и фильтруют горячим; Ni тщательно экстрагируют ацетоном. Выход X 4 *г*, т. пл. 275° (из C_4H_9OH). Аналогично 2,0 *г* IX переводят в XI (р-р для выделения XI частично упаривают), выход 1,5 *г*, т. пл. 275° (из C_4H_9OH). Нагревают при 260°/0,05 *мм* 0,5 *г* X с 0,5 *г* Pd/C и сублимат возгоняют еще раз; т. пл. I 293° (из C_4H_9OH). Аналогично получают II из 0,3 *г* XI и 0,3 *г* Pd/C (280°/0,05 *мм*), т. пл. 282—283° (из сп.). Окислением 0,5 *г* XI HNO_2 (3 *г* $NaNO_2$+ 6 *мл* воды) в 100 *мл* лед. CH_3COOH при 90° также получено 0,4 *г* II. Кипятят 12 час. 5,0 *мл* $C_6H_5NH_2$ и 0,5 *г* VIII и по охлаждении разбавляют эфиром; т. пл. XII 253° (из бзл.). Аналогично из IX получен XIII (кипячение 8 час.), т. пл. 282—283° (из ксилола). Кипятят 5 мин. р-р 1,0 *г* IX в 50 *мл* 2-этоксиэтанола (XX) с 80 *мг* Na и добавляют 1 *мл* CH_3J; выход XIV 0,87 *г*, т. пл. 230°. Кипячением (2,5 часа) XIV с $C_6H_5NH_2$ получают XIII. В C_2H_5ONa (0,25 *г* Na) в 25 *мл* спирта вносят 1,56 *г* XV и 1,72 *г* VI и кипятят 10 мин.; выход XVII 2.25 *г*, т. пл. 338° (из CH_3COOH). Аналогично получен XVI (1,35 *г* из 1,72 *г* III), т. пл. >360° (из CH_3COOH). К $C_2H_5OC_2H_4ONa$ (из 0,01 *г* Na и 25 *мл* (прибавляют 1,72 *г* III и XX) 1,3 *г* $C_6H_5CH_2CN$ и кипятят 5 мин. Упаривают под вакуумом и остаток растирают с эфиром; т. пл. XVIII 193° (из сп.). Кипятят 1,5 часа 1,72 *г* VI и 1,3 *г* $C_6H_5CH_2CN$ с C_2H_5ONa (0,25 *г* Na, 25 *мл* спирта); выход XIX 1,8 *г*, т. пл. 180° (из сп.). А. Т.

61570. **Исследования в области 5,6-диарил-1,2,4-триазинов. II. Каталитическое гидрирование 3-окси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина.** Полоновский, Пессон, Райзман (Recherches sur les diaryl-5,6-triazines-1,2,4. II. Hydrogénation catalytique de l'oxy-3 diphényl-5,6 triazine-1,2,4. Polonovski Michel, Pesson Marcel, Rajzman Pesia, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1166—1171 (франц.)

Изучено каталитич. гидрирование 3-окси-5,6-дифенил (или 3-оксо-5,6-дифенил-2,3'-дигидро)-1,2,4-триазина (I) над скелетным Ni и Pt (из PtO_2) для сравнения с описанными ранее результатами восстановления I действием Zn + CH_3COOH (Bilts H., Stellbaum C., Ann. 1905, **339**, 281). В присутствии скелетного Ni в водн. р-ре щелочи или Pt в водно-спирт. р-ре щелочи поглощается 1 моль H_2 с образованием 3-оксо-5,6-дифенил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазина (II), тогда как над скелетным Ni в водно-спирт. щелочи и над Pt в CH_3COOH селективное гидрирование произвести не удается. II при нагревании с HBr (*d* 1,78) подвергается гидролитич. распаду с образованием бензила (III) и 4,5-дифенилимидазолона-2 (IV); обсуждается механизм этой р-ции. Р-р 1,1 *г* Na-соли I в 100 *мл* воды гидрируют над 2 *г* скелетного Ni (105 *мл* H_2, 24°, 764 *мм*; 2 часа). Выделившийся II извлекают 200 *мл* горячей смеси CH_3COOH и спирта (1 : 1); выход 0,7 *г*, т. пл. 274—276°. 0,1 *г* II кипятят с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают 2,4-диацетильное производное II (V), т. пл. 140—141° (из сп.). Р-р 1 *г* I в 50 *мл* спирта и 10 *мл* 1 н. NaOH гидрируют (108 *мл* H_2, 29°, 764 *мм*, 2 часа) над Pt (из 0,4 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$), выход II 0,9 *г*. Кипятят 5 час. р-р 1 *г* II в смеси 10 *мл* CH_3COOH в 5 *мл* HBr (*d* 1,78), выливают в 250 *мл* воды и из выделившейся смеси III и IV извлекают 150 *мл* CCl_4 0,35 *г* III. Не растворившийся в CCl_4 IV плавится ~315° (разл.; из CH_3COOH). Ацетилированием IV получают его диацетильное производное, т. пл. 137°. Р-р 2 *г* 2-ацетильного производного I в 80 *мл* CH_3COOH гидрируют (183 *мл* H_2, 30°, 760 *мм*, 30 мин.) над Pt (из 0,1 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) и упаривают досуха; выход 2-ацетильного производного II (VI) 0,8 *г*, т. пл. 207—209° (из этилацетата + сп.). Из VI ацетилированием получают V, а действием спирт. KOH — II. Р-р 2 *г* V в смеси 40 *мл* этилацетата и 5 *мл* CH_3COOH гидрируют (175 *мл* H_2, 20°, 760 *мм*) над Pt (из 0,4 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$). После фильтрования нагретого р-ра выделяют 0,8 *г* 2,4-диацетил-3-оксо-5,6-дифенил-

гексагидро-1,2,4-триазина (VII), т. пл. 218—219° (из этилацетата). Кипячением 0,8 *г* VII с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (3 часа) получают 0,7 *г* триацетил-3-оксо-5,6-дифенилгексагидро-1,2,4-триазина, т. пл. 204° (из сп.). 0,8 *г* VII нагревают с 10 *мл* спирта и 5 *мл* 2 н. КОН (100°, 1 час), получают 0,5 *г* 3-оксо-5,6-дифенилгексагидро-1,2,4-триазина (VIII), т. пл. 293° (из сп.+ CH_3OH). 0,5 *г* VIII в 15 *мл* CH_3COOH кипятят 5 мин. с 6,4 *г* Br_2 в CH_3COOH, приливают 100 *мл* воды и выделяют 0,38 *г* II. Если по прибавлении р-ра Br_2 реакционную смесь кипятить до исчезновения окраски (2 часа) образуется I, т. пл. 225—226° (из сп.). 1 *г* 2-метильного производного I в 80 *мл* спирта гидрируют над 1 *г* скелетного Ni (107 *мл* H_2, 27°, 758 *мм*). Нагретый р-р фильтруют и упаривают до 10 *мл*, прибавлением воды выделяют 0,7 *г* 2-метильного производного II, т. пл. 199° (из сп.), которое в отличие от II устойчиво к нагреванию со смесью HBr и CH_3COOH. Р-р 1 *г* бромгидрата 2-(β-(N-пентаметиленамино)-этил-)-I в 10 *мл* спирта гидрируют (57 *мл* H_2, 20°, 760 *мм*) над Pt (из 0,2 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$), нагретый р-р фильтруют и упаривают досуха; после обработки ацетоном выделяют 0,9 *г* бромгидрата 2-(β-(N-пентаметиленамино)-этил-)-II, т. пл. 207—210° (из этилацетата-сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 6838. Е. Г.

61571. Изучение оснований Манниха, полученных конденсацией азотистых гетероциклов и первичных ароматических аминов. **Ликари, Харцел, Доэрти, Бенсон** (Studies with Mannich bases involving N-heterocycles and primary aromatic amines. Licari J. J., Hartzel L. W., Dougherty Gregg, Benson F. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5386—5387 (англ.)

Конденсацией первичных ароматич. аминов с CH_2O и гетероциклич. соединениями по Манниху синтезированы основания $ArNHCH_2R$ (I), где R = индолил-3, бензотриазолил-1, 5,6-диметилбензотриазолил-1 или вицинальный триазолил-1. К смеси 0,04 моля индола, 0,04 моля амида сульфаниловой к-ты (II), 60 *мл* CH_3OH и 20 *мл* воды при 0° прибавляют при перемешивании по каплям 4 *мл* 40%-ного формалина, перемешивают 1,5 часа при ~20°; 5 *г* осадка растворяют в 60 *мл* 5%-ного NaOH и дробно осаждают лед. CH_3COOH; получают I (R = индолил-3, Ar = *п*-$NH_2SO_2C_6H_4$) (Ia), выход 2,8 *г*, т. пл. 180—183°. Аналогично синтезированы I (R = индолил-3, Ar = *п*-$HOOCC_6H_4$ (Iб), т. пл. 168—169°, а также другие I, где R = бензотриазолил-1 (указаны Ar и т. пл. в °C): *п*-$NO_2C_6H_4$, 208—209; *п*-$NH_2SO_2C_6H_4$ (выход 78%, 182—183; *п*-$HOOCC_6H_4$ (выход 82%), 204—205; C_6H_5, 138—139. R = 5,6-диметилбензотриазолил-1: *п*-$HOOCC_6H_4$, 248—250 (здесь и далее испр.); *п*-$CH_3OC_6H_4$, 133; *п*-$NO_2C_6H_4$, 222; C_6H_5, 175,5; α-$C_{10}H_7$, 161,9; β = $C_{10}H_7$, 201; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 176—178; *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4$, 174. R = V-триазолил, *п*-$HOOCC_6H_4$, 181,5. В опытах, имевших целью синтез I (R = индолил-3, Ar = *п*-$NO_2C_6H_4$) и I (R = индолил-3, Ar = *о*-$NO_2C_6H_4$) получены соответственно *бис*-(4-нитроанилино)-метан, т. пл. 233—234° (не испр.), и *бис*-(2-нитроанилино)-метан, т. пл. 196° (не испр.). Ia и Iб синтезированы также замещением $N(CH_3)_2$-группы в грамине (III). Смесь 0,012 моля II, 0,023 моля III и 80 *мл* спирта кипятят 2 часа, отгоняют спирт и получают Ia. Попытка применить I для дальнейших конденсаций по Манниху не удалась. Обсуждается механизм р-ции. Ю. В.

61572. Строение четвертичных солей (1H) тетразолов. **Даффин, Кендалл, Уоддингтон** (Structure of quaternary salts from (1H) tetrazoles. Duffin G. F., Kendall J. D., Waddington H. R. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1355 (англ.)

Установлено, что взаимодействие 1,5-дизамещ. тетразолов с R'J приводит к солям 1,4-тетразолия (I), строение которых доказано образующимися продуктами распада при обработке I водн. КОН. Иодметилат 5-метил-1-фенилтетразола при щел. распаде дает

Ia R = C_6H_5, R' = R'' = CH_3; Iб R = R'' = CH_3, R' = 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$ [N—N(R')—C(R)—N(R'')—N, цикл]J Ia,б

CH_3NH_2 и фенилазид и таким образом является Ia. Аналогично иодметилату 1-(3,4-диметилфенил)-5-метилтетразола (Benson и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4457), образующему CH_3NH_2 и 3,4-диметилфенилазид, приписывается строение Iб. Р. Г.

61573. Производные тетразола. I. Аминоалкиловые эфиры тетразола. **Косгров, Ла-Фордж** (Tetrazole derivatives. I. Tetrazole alkamine ethers. Cosgrove Charlotte E., La Forge Raymond A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 197—203 (англ.)

Для изучения зависимости гипотенсивной активности (ГА) в-в от их строения синтезированы аминоалкиловые эфиры тетразола общей ф-лы $R-N-N=N-N=C-CH_2OCH_2CH_2R'$ (I) (цикл) и родственные им соединения. Наибольший эффект на кровяное давление анестезированных собак показывают I (R = арил, R' = $N(CH_3)_2$). Кольцо тетразола, видимо, не является решающим для получения ГА, так как $C_6H_5NHCOCH_2OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (II) и $C_6H_5NHCH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (III) также активны, однако замена этого кольца арилом, связанным непосредственно с CH_2-группой, как, напр., в *о*-$C_6H_5C_6H_4CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (IV), лишает в-во ГА. I получены взаимодействием хлорметилтетразолов $R-N-N=N-N=C-CH_2Cl$ (V) (цикл) с алкоголятом соответствующего аминоэтанола. Добавлением 1 моля $ClCH_2COCl$ к 1 молю ароматич. амина и пиридина в C_6H_6 при 5—10° получают N-(5-хлор-2-метоксифенил)-хлорацетамид, выход 85%, т. пл. 103—104°, и N-(2,5-диметоксифенил)-хлорацетамид, выход 85%, т. пл. 78—80°. К р-ру 2,48 моля $C_2H_5NH_2$ (газ) в 1 *л* C_6H_6 по каплям при 5—10° прибавляют 1,24 моля $ClCH_2COCl$, размешивают 1 час, отфильтровывают $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ и из фильтрата получают N-этилхлорацетамид, выход 84%, т. кип. 108—110°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4702. Следующие V получены ранее описанным методом (Harvill и др., J. Organ. Chem., 1952, **17**, 1597) (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 43, —, т. кип. 125—127°/1,3 *мм*; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 71, 67—69; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 51, 60—62; *м*-$C_2H_5OC_6H_4$, 43, 68—69; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 63, 68—70; *о*-ClC_6H_4, 62, 56,5—58,5; *п*-ClC_6H_4, 23, 71—73; *п*-BrC_6H_4, 53, 73—75; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 63, 87—89; 2-CH_3O-5-ClC_6H_3, 44, 125—127. Из 69,5 *г* $BrCH_2CH_2CH_2OH$ и 900 *мл* 25%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ в 600 *мл* спирта (общее время р-ции 7 час.) выделяют 3-диметиламинопропанол-1, выход 50%, т. кип. 68—69°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4349. К р-ру 0,281 моля диметиламиноэтанола (VI) в 400 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,257 *г-атома* Na и нагревают до растворения. При ~20° добавляют 0,257 моля V (R = C_6H_5) в 500 *мл* C_6H_6, кипятят 8 час. и выделяют I (R = C_6H_5, R' = $(CH_3)_2N$), выход 83%, т. кип. 175—176°/0,6 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 146—147°; иодметилат (CH_3J, ацетон, 0°, 12 час), выход 90%, т. пл. 141—143°. Аналогично из VI, Na и V (R = 2-метокси-5-хлорфенил) (кипячение 12 час. основание не перегоняют, а с HCl в *изо*-C_3H_7OH превращают в соль) получают хлоргидрат I (R = 2-CH_3O-5-ClC_6H_4, R' = $(CH_3)_2N$), выход 85%, т. пл. 157—159° (из *изо*-C_3H_7OH). Подобным образом получены следующие I (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °C); C_6H_5, $C_6H_5CH_2NCH_3$ (VII), 56, —, 134—

136; C_2H_5, $C_6H_5CH_2NCH_3$ (VIII), 81, 197—203/0,3, —; оксалат, т. пл. 101—102° (разл.); C_2H_5, $(CH_3)_2N$, 60, 144—146/1, 98—99; C_2H_5, $(C_2H_5)_2N$, 78, 151—153/ /0,9, 104—105 (разл.); циклогексил, $(C_2H_5)_2NCH_2$, 33, 189—191/0,6, —; бимукат, т. пл. 140—141°; циклогексил, $(CH_3)_2N$, 85, 161—163/0,3, —; оксалат, т. пл. 111,5—112,5° (разл.); хлорметилат (CH_3Cl в ацетоне, 0°, 12 час.), выход 93%, т. пл. 183—184° (разл.; из CH_3CN); циклогексил, $(C_2H_5)_2N$, 76, 194—197/1,3, 149—151; бензил, $(CH_3)_2N$, 68, 192,5—194/0,3, —; бензил, $(C_2H_5)_2N$, 59, 210—214/1,4, —; C_6H_5, $(C_2H_5)_2N$ 77, 199—200/2, 138—139; C_6H_5, $(C_4H_9)_2N$, 54, 210—212/1, —; C_6H_5, $(CH_3)_2NCH_2$, 41, 171—172/0,27, —; *o*-$CH_3OC_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 44, —, 147—148 (разл.); *n*-$CH_3OC_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 12, —, 136—138; 2,5-диметоксифенил, $(CH_3)_2N$, 88, —, 135—137; *o*-$C_2H_5OC_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 74, —, 129—131; *м*-$C_2H_5OC_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 72, 186—188/ /0,2, 97—99 (разл.); *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 73, —, 123—125 (разл.); *o*-ClC_6H_4, $(CH_3)_2N$, 67, —, 136—138; *м*-ClC_6H_4, $(CH_3)_2N$, 5, —, 136—138; *n*-ClC_6H_4, $(CH_3)_2N$, 81, 141—143; *n*-BrC_6H_4, $(CH_3)_2N$, 87, —, 148—150 (разл.); *o*-$C_6H_5C_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 83, —, 170—172; *n*-$C_6H_5C_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 58, —, 203—204; α-$C_{10}H_7$, $(CH_3)_2N$ 67, —, 177—179; β-$C_{10}H_7$, $(CH_3)_2N$, 69, —, 147—148. Аналогично получены тетразолы с разветвленной боковой цепью R = NN = NN = C — R′ (перечисление прежнее): C_6H_5, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCHCH_3$, 31, —, —; цитрат, т. пл. 59° (разл.); C_6H_5, $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)$-OCH_2, 63, 172—174/1, 175,5—176,5; C_6H_5, $(CH_3)_2NCH_2$-$CH(CH_2N(CH_3)_2)OCH_2$, 44, 174—176/0,35, —; циклогексил, $(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CH_2OCH_2$, 63, 192—194/1,3, —; бимукат, т. пл. 149,5—150,5°. 45 *г* хлоргидрата VII в 200 *мл* абс. спирта гидрируют в присутствии 1,2 *г* 10%-ного Pd/C при 3 *ат*. H_2, фильтрат упаривают в вакууме, получают хлоргидрат I (R = C_6H_5, R′= CH_3NH), выход 83%, т. пл. 135—136° (из хлф.). Аналогично VIII, нейтрализованный спирт. HCl, дает I (R = C_2H_5, R′= CH_3NH), выход 30%, т. кип. 151—155°/0,3 *мм*, n^{25} *D* 1,4770. V (R = C_6H_5) и тиомочевина (по 0,2 моля) в 100 *мл* спирта кипятят 16 час., добавляют 0,3 моля NaOH в 120 *мл* воды, вновь кипятят 8 час. и выделяют 1-фенил-5-меркаптометилтетразол (IX), выход 76%, т. пл. 45,5—47,5° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,1 моля IX в 75 *мл* воды, содержащей 0,22 моля NaOH, прибавляют по каплям 0,1 моля $(CH_3)_2NCH_2$-$CH_2Cl\cdot HCl$ в 75 *мл* воды, нагревают (~100°, 1,5 часа), извлекают $CHCl_3$ и действием HCl получают хлоргидрат 1-фенил-5-диметиламиноэтилтиометилтетразола, выход 80%, т. пл. 154-156° (из *изо*-C_3H_7OH-CH_3OH, 5 : 1). К р-ру алкоголята VI (из VI, Na и C_6H_6) прибавляют р-р хлорацетанилида в сухом диоксане и через 12 час. выделяют II, выход 15%, т. кип. 159—159,5°/ /1,8 *мм*, n^{25} *D* 1,5330; хлоргидрат, т. пл. 119—121°; побочно образуется 1,4-дифенил-2,5-дикетопиперазин, т. пл. 273—275° (разл.; из диоксана). Из 1 моля бензиланилина и 0,5 моля $ClCH_2COCl$ в C_6H_6 получают N-бензилхлорацетанилид, выход 84%, т. пл. 81—82°, который при р-ции с алкоголятом VI в C_6H_6 (прибавление при ~20° и кипячение 16 час.) дает N-бензил-α-диметиламиноэтоксиацетанилид, выход 68%, т. кип. 186—187°/0,3 *мм*, $n^{25}D$, 1,5510. Последний восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и получают β-диметиламино-β′-бензиланилинодиэтиловый эфир, выход 85%, т. кип. 160—163°/0,25 *мм*, n^{25} *D* 1,5622; тартрат, т. пл. 117—118° (из *изо*-C_3H_7OH). Аминоэфир гидрируют (спирт. HCl, 10%-ный Pd/C, ~20°, 3 *ат*) и выделяют дихлоргидрат III, т. пл. 156—158° (из *изо*-C_3H_7OH); основание III, выход 91%, т. кип. 120—122°/0,4 *мм*. Из *o*-фенилбензилового спирта в C_6H_6, $(CH_3)_3COH$, Na и $(CH_3)_2NCH_2$-CH_2Cl получают IV, выход 41%, т. кип. 140—141°/ /0,3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 157,5—158,5°. Б. Д.

61574. Изомерия дипиридил-4′-N,N-дигидро-1,2,4,5-тетразинов. Шаронна, Фабиани (Isomérie des dipyridyl-4′ dihydro-N-N tétrazines-1.2.4.5. Charonnat Raymond, Fabiani Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1783—1785 (франц.)

1 моль 4-цианпиридина и 2 моля $H_2NNH_2\cdot H_2O$ (I) нагревают 4 часа при ~100°, промывают горячей водой, получают окрашенный в желтый цвет 3,6-ди-(пиридил-4′)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин (II), выход 45%, т. пл. 242—243°. Р-р хлоргидрата иминоэфира изоникотиновой к-ты в спирте кипятят 4 часа с избытком I, получают изомерный II оранжево-красный 3,6-ди-(пиридил-4′)-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин (III), т. пл. 272—273°. II и III частично окисляются при плавлении или в р-ре на воздухе, превращаясь в рубиново-красный 3,6-ди-(пиридил-4′)-1,2,4,5-тетразин (IV), т. пл. 262°. IV получен также дегидратацией гидразида изоникотиновой к-ты действием P_2O_5 в пиридине. При взаимодействии тиоамида изоникотиновой к-ты с I в отличие от опубликованных ранее данных (РЖХим, 1956, 9810) выделено только небольшое кол-во II. IV обладает заметным туберкулостатич. действием. А. Г.

61575. К вопросу получения динитрозопентаметилентетрамина. Антош, Форман, Кристиан (Príspevok k príprave dinitrozopentametyléntetraminu. Antoš K., Forman Z., Kristian P.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 3, 162—169 (словац.; рез. русс., нем.)

Установлены оптимальные условия получения динитрозопентаметилентетрамина (I) путем нитрозирования гексаметилентетрамина: т-ра от —5 до +5°; 18,5% избытка $NaNO_2$+ HNO_3; применение 12,5%-ной HNO_3; pH 3,5—4,5. При этом выход I 73%. Т. А.

61576. N,N′-Двузамещенные тиомочевины, производные кислородсодержащих гетероциклов и их аналоги. Бюу-Хой, Сыёнг, Газав, Лон, Нам (Thiourées N,N′-disubstituées dérivées d'hétérocycles oxygénés, et composés analogues. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Gazave J. M., Long C. T., Nam N. H.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 307—311 (франц.)

В поисках новых противотуберкулезных в-в р-цией эквимолярных кол-в арилизоцианатов и соответствующих аминов в миним. кол-ве спирта при 50—60° синтезированы следующие производные тиомочевины (указаны т. пл. в °С): N-морфолино-N′-арилтиомочевины арил=*n*-хлорфенил (А), 172; *n*-бромфенил (Б), 178; *n*-толил (В), 150; *м*-толил (Г), 134; *n*-этилфенил (Д), 124; *n*-метоксифенил (Е), 159; *n*-этоксифенил (Ж), 165; α-нафтил (З), 160; β-нафтил (И), 174; *o*-ксенил, 113; N-β-морфолиноэтил-N-арил-тиомочевины (арил=В 149; Г 116; Е, 140; Ж, 136; З, 142; *n*-ксенил (К), 164); N-γ-морфолинопропил-N′-арилтиомочевина (А, 102; В, 106; Г, 98; Е, 107; Ж, 83; З, 136; К 106; *м*-ксиленил (Л), 115); N-(дибензофурил-2)-N′-арилтиомочевина)арил-А, 221; Б, 228; В, 198; Е, 203; Ж, 201; З, 227; И, 219; Л, 214; фенил (М) 194; *n*-изоамилоксифенил (Н) 186; *n*-фторфенил (О) 215; N-4-феноксифенил-N′-арилтиомочевина (арил-А, 188; В, 161; Е, 169; Ж 161; З, 181; И, 173; Л, 154; М, 146; Н, 135; О, 154) и N-пиперидино-N′-арилтиомочевина (арил=А, 147; Б, 159; Г, 95; Д, 109; Ж, 101; З, 120; Л, 112; О, 132), кристаллизованные из спирта или CH_3OH и плавящиеся с разложением. Кроме того 6 час. кипячением спирт. р-ра 1 моля 2-аминодибензофурана (I) с 1,5 моля CS_2 в присутствии следов S синтезирована N,N′-*бис*-(дибензофурил-2)-тиомочевина, т. пл. 254° (разл.; из сп.); аналогично, исходя из 4-феноксианилина (II), получен 4,4′-дифенокситиокарбанилид, т. пл. 176° (из сп.). Кипячением 6 час. 1 моля II с 2 молями ацетонилацетона в присутствии 1 капли CH_3COOH синтезирован 4-(2′,5′-диметил-1′-пиррил)-ди-

фенилоксид, выход 95%, т. пл. 98° (из CH_3OH); кипячением смеси 1 моля **II**, 1 моля 2,3-дихлорнафтохинона-1,4 и 1 моля CH_3COONa получен 2-хлор-3-(*п*-феноксианилино)-нафтохинон-1,4, т. пл. 176° (из сп.); аналогично синтезированы 2-хлор-3-(2′-дибензофурил)-нафтохинон-1,4, т. пл. 211° (из сп.); из 2 молей **II** (или **I**) и 1 моля хлоранила в присутствии 2 молей CH_3COONa получен ди-2,5-(*п*-феноксианилино)- (не плавится ниже 330°) или ди-2,5-(дибензофурил)- (не плавится ниже 320°)-3,6-дихлорбензохиноны-1,4. Некоторые из синтезированных в-в оказались активными против бациллы Коха. Д. В.

61577. Некоторые 3-замещенные роданины. Браун, Брадшер, Морган, Татенбаум, Уайдлер (Some 3-substituted rhodanines. Brown Frances C., Bradsher Charles K., Morgan Elizabeth C., Tetenbaum Marvin, Wilder Pelham, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 384—388 (англ.)

Замещ. в бензольном ядре 3-фенилроданины RC_6H_4-$NCOCH_2SC = S$ (**I**) и 3-бензилроданины $RC_6H_4CH_2$-$NCOCH_2SC = S$ (**II**) (ср. РЖХим, 1955, 48962) синтезированы двумя методами. А. Действием дитиокарбаматов $RNHCSSNH_4$ (**III**), полученных из первичных аминов, CS_2 и NH_3, на $ClCH_2COONa$ с последующим нагреванием в конц. HCl. Б. Нагреванием водн. р-ров амина и $S = C(SCH_2COOH)_2$. **I** показывают бо́льшую фунгицидную активность против *A. niger* и меньшую бактерицидную активность против *B. subtilis* и *E. coli*, чем **II** (приведены наименьшие конц-ии, подавляющие рост плесени и бактерий для всех **I** и **II**). Метод А. К 30 *мл* конц. NH_4OH при охлаждении снег + соль прибавляют 0,24 моля CS_2, затем по каплям (15 мин.) 0,2 моля амина и оставляют на ночь. Отфильтрованный, промытый эфиром и высушенный осадок **III** прибавляют (5—10°, 10 мин.) к р-ру $ClCH_2COONa$ (из 0,2 моля к-ты, 7 *г* NaOH, 41 *мл* воды с добавлением Na_2CO_3 до щел. р-ции), дают нагреться до ~20° и полученный осадок в смеси 66 *мл* конц. HCl и 26 *мл* воды нагревают до 85—90° в течение 15 мин. Полученный **I** и **II** очищают нагреванием с горячей водой. Метод Б. К р-ру 0,05 моля $S = C(SCH_2COOH)_2$ в 200 *мл* воды прибавляют 0,045 моля амина и кипятят 1,5 часа. Получены следующие **I** (перечисляются R, метод получения, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или лигр.): 4-F, Б, 66, 166—167,5; 2-Cl, А, —, 116,5—117,5; 3-Cl, А, 62, 160,5—161; 2-Br, А, —, 136—137; 3-Br, А, 21, 178—179; 4-J, А, 8, 163 (разл.); 3-COOH, А, 11, 269—270 (разл.); 4-CH_3CO, А, 4, 147—148; 3-F_3C, Б, 41, 176—177; H_2NSO_2, А, 2, >240 (разл.); 2,5-диметил, А, 11, 135—136; 2,6-диметил, А, 12, 161—163; 2,5-дихлор, А, —,152—154; 2-метил-3-хлор, А, —, 121—122; 2-метил-4-хлор, А, —, 145—146; 2-метил-4-бром, А, —, 135—136; 2-бром-4-метил, А, 18, 118—119; 2-окси-5-нитро, А, 20, 225—226 (разл.). Получены следующие **II** (перечисление прежнее): 2-CH_3, А, 81, 122—123; 3-CH_3, А, 8,63—64; 4-CH_3; А, 22, 74—75; 4-CH_3O, А, 20, 99,5; 4-F, А, 31, 64,5—65; 2-Cl, А, 13, 87,5—88; 4-Cl, А, 62, 88—89; 4-Br, А, 17, 96—97; 4-J, А, 33, 122—123; 2,4-дихлор, А, 17, 103—104; 3,4-дихлор, А, 48, 106; 4-нитро, Б, 11, 145; 2-CH_3S, А, 8, 119—121. Методом А получены также: 3-(2-фурфурил)-роданин, выход 11%, т. пл. 73—74°; 3-(2-тенил)-роданин, выход 76%, т. пл. 94,5—95°; 3-(5-хлор-2-тенил)-роданин, выход 83%, т. пл. 92,5—93,5°, и 3-(4-хлорфенилэтил)-роданин, выход 11%, т. пл. 108—109°. Восстановлением соответствующих нитрилов $LiAlH_4$ (Nystrom, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 3738; Amundsen, там же, 1951, **73**, 242) получены следующие амины (перечисляются амин, выход в %, т. кип. в °C. т. пл. пикрата): *м*-метилбензамин, 48, 201, 190; *п*-метилбензиламин, 62, 200,5, 205—215 (разл.); *п*-фторбензиламин, 60, 183, 203; β-(*п*-хлорфенил)-этиламин, 23, 90/5 *мм*, 210; *о*-метилмеркаптобензиламин, 23, 90/5 *мм*, 210 (получен восстановлением $LiAlH_4$ в эфире (~20°, 20 час.) соответствующего амида). Б. Д.

61578. Получение 4-тиазолидонов и их 5-(*п*)-сульфамидофенилазопроизводных. Мохапатра, Раут (Preparation of 4-thiazolidones and their 5-(*p*)-sulphonamidophenylazo derivatives. Mohapatra G. N., Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 17—20 (англ.)

Синтезировано 15 2-арилимино-4-тиазолидонов (АТ) двумя методами. 5 *г* $C_6H_5NHC(S)NH_2$ (**I**) кипятят 3—4 часа с 4 *г* $ClCH_2COOH$ и 3 *г* безводн. CH_3COONa в 25 *мл* абс. спирта и выливают в воду. Выход 2-фенилимино-4-тиазолидона (**II**) 6 *г*, т. пл. 175° (из сп.) (метод **I**). Кипятят 2—3 часа 6 *г* **I** с 4,8 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и 5 *г* C_2H_5ONa в абс. спирте (25 *мл*), выливают в воду и подкисляют CH_3COOH (метод 2). Выход **II** 7,3 *г*. Полученные АТ сочетались с диазотированным сульфаниламидом. Сочетание происходит в положение 5 АТ (по CH_2-группе), что подтверждается аналогиями из литературы, а также инертностью синтезированных азокрасителей (АК) к р-ции с альдегидами. К охлажд. р-ру 1 *г* **II** в 40 *мл* 2,5%-ного NaOH постепенно прибавляют при 0° диазораствор (1 *г* сульфаниламида, 2 *мл* CH_3COOH, 100 *мл* воды и 0,5 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды), через 1 час выделяют 5-*п*-сульфамидофенилазо-**II**. Получены следующие АТ и АК (перечислены 2-N-арил, выход АТ в % по методам 1 и 2, т. пл. °C, выход АК в %, т. пл. °C): C_6H_5, 90, 95, 175, 50, 85; *о*-$C_6H_4CH_3$, 85, 87, 136, 55, 102; *м*-$C_6H_4CH_3$, 80, 82, 160, 58, >350; *п*-$C_6H_4CH_3$, 75, 82, 191, 60, 285; *о*-$C_6H_4NO_2$, 50, 60, 147, 65, 70; *м*-$C_6H_4NO_2$, 52, 55, 210, 61, 112; *п*-$C_6H_4NO_2$, 55, 60, 235, 56, 78; *о*-C_6H_4Cl, 65, 70, 144, 65, 118; *м*-C_6H_4Cl, 68, 70, 181, 70, 195; *п*-C_6H_4Cl, 70, 75, 200, 71, 150; *о*-C_6H_4COOH, 50, 55, 190, 50, >350; *м*-C_6H_4COOH, 53, 55, 255, 52, >350; *п*-C_6H_4COOH, 51, 56, >360, 56, >350; α-$C_{10}H_7$, 90, 95, 184, 70, 105; β-$C_{10}H_7$, 92, 95, 220, 78, 136. А. Т.

61579. Приготовление 5-амино-2-арилимино-4-тиазолидонов. Патнаик, Раут (Preparation of 5-amino-2-arylimino-4-thiazolidones. Patnaik Birendra Kumar, Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 563—565 (англ.)

В связи с широкой физиологич. активностью тиазолидонов синтезированы 5-амино-2-арилимино-4-тиазолидоны (**I**). 2-Арилимино-4-тиазолидоны (**II**), приготовленные ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 9841), при сочетании с $C_6H_5N_2Cl$ (**III**) в щел. среде образуют 5-фенилазо-2-арилимино-4-тиазолидоны (**IV**), которые восстановлены в **I**. Положение $C_6H_5N_2$-группы в **IV** подтверждено отсутствием р-ции сочетания между **III** и 5,5′-диметилтиазолидоном, в котором CH_2-группа блокирована. Последовательно приведены значения арила, выходы в %, т. пл. в °C (из сп.) для **II**, **IV** и **I**: фенил, 80, 179; 65, 133; 45, 74; *п*-толил, 80, 180; 60, 152; 35, 93; *м*-хлорфенил, 65, 176; 50, 116; 40, 89; *п*-хлорфенил, 75, 200; 55, 136; 35, 94; *м*-нитрофенил, 70, 133; 55, 74; 40, 167; *п*-нитрофенил, 85, 236; 65, не плавится; 50, 85; *п*-карбоксифенил, 60, >300; 45, 167; 45, 119; α-нафтил, 70, 184; 55, 75; 30, 130; β-нафтил, 65, 207; 50, 57; 35, 187. Диазораствор из 1 *г* анилина, 1,52 *мл* конц. HCl, 4,5 *г* льда и 0,8 *г* $NaNO_2$ в 5,7 *мл* воды медленно при охлаждении прибавляют к р-ру **II** в умеренно-конц. NaOH и небольшом кол-ве спирта, оставляют на 2 часа и подкисляют 8 н. CH_3COOH, получают **IV**. 1 *г* **IV** при нагревании растворяют в спирте, прибавляют 3,5 *г* гидросульфита Na в 10—20 *мл* воды, кипятят 10—15 мин. до обесцвечивания, фильтрат

упаривают и осадок промывают горячей водой, получают **I**. М. Л.

61580. **Гидантоиновое производное тиазолидинкарбоновой-4 кислоты. Армстронг** (The hydantoin derivative of 4-thiazolidinecarboxylic acid. Armstrong Marvin D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6049 (англ.)

D- и L-Тиазолидинкарбоновая-4 к-та (**I**) с KCNO с последующим подкислением образует D- и L-формы гидантоинового производного (**II**). Ни один из изомеров **II** не показал пенициллиновой активности при испытании с *B. subtilis*, ни биотиновой активности на *S. cerevisiae*. К 0,50 *г* L-**I** в 25 *мл* воды прибавляют 0,61 *г* KCNO, нагревают (~100° 30 мин.), подкисляют конц. HCl, дополнительно прибавляют 0,5 *мл* конц. HCl, упаривают. Получают L-**II**, выход 69%, т. пл. 167° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ −115° (*c* 1, 1 н. NaOH). Через 12 час. $[\alpha]^{20}D$ −23° постоянно. D-**II**, $[\alpha]^{20}D$ +115° и $[\alpha]^{20}D$ +23°. М. Л.

61581. **Новые реакции тиомочевины, строение основания Джеффа и связанные с этим исследования. Чейс, Уокер** (A novel reaction of thiourea, the structure of Jaffé's base, and related studies. Chase B. H., Walker James), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4443—4450 (англ.)

В связи с изучением конденсации ацетона (**I**), окиси мезитила (**II**) α-хлор-α-фенилацетонитрила (**III**) и α-бром-*п*-хлорфенилацетонитрила (**IIIa**) с тиомочевиной (**IV**), амидинотиомочевиной (**V**) и *s*-метилизотиомочевиной (**VI**) синтезированы: 5-фенил-(**VII**), 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенилтиазол (**VIIa**), 4-амино-1,2-дигидро-6-меркапто-2,2-диметил-1,3,5-триазин (**VIII**), 2-амино-4,6,6-триметил-1,3-тиазин (**IX**), 4,5-дигидро-2-меркапто-4,4,6-триметилпиримидин (**X**) и *s*-метилпроизводное **X** (**XI**). Установлено, что при конденсации **IIIa** с **IV** в **I** наряду с **VIIa** получается 2,6-диамино-4,4-диметил-1,3,5-тиадиазин (**XII**). Строение и механизм образования **XII** подтверждены его синтезом из тиодиформамидина (**XIII**) и **I**. По аналогии с образованием **XII**, а также на основании сравнения УФ-спектров (приведены кривые) основания Джеффа (**XIV**) и **V** авторы считают, что **XIV**, ранее описанное (Johnson, Edens, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1058) как (ди-4,5-дигидроглиоксалин-2-ил)-сульфид, является 4,5-дигидро-1-(4,5-дигидроглиоксалин-2-ил)-2-меркаптоглиоксалином. Смесь 6,55 *г* **III**, 3,36 *г* **IV** и 10 *мл* **I** выдерживают 3 дня при ~20°, прибавляют воду, экстрагируют эфиром и после упаривания водн. слоя получают хлоргидрат **VII**, выход 72%, т. пл. 273—274° (разл.; от 235°, из CH_3OH-этилацетата (смесь А)); бромгидрат **VII**, т. пл. 260° (разл.). К 10 *г* *п*-$ClC_6H_4 \cdot CH_2CN$ при 110—115° (т-ра бани) прибавляют по каплям (15 мин.) 11,1 *г* Br_2, нагревают еще 15 мин., охлаждают, пропускают N_2, прибавляют 5,5 *г* **IV** и 50 *мл* **I** и оставляют на 4 дня при ~20°; после разбавления водой и экстракции эфиром маточный р-р упаривают досуха, получают дибромгидрат **XII**, выход 29%, т. пл. 221—222° (из смеси А), и более растворимый в смеси А бромгидрат **VIIa**, выход 23%, т. пл. 260° (разл.). К р-ру 8 *г* NH_2CN прибавляют р-р 14,5 *г* **IV** в 250 *мл* 5%-ного HCl в абс. спирте, получают дихлоргидрат **XIII**, выход 84%, т. пл. 182° (из смеси А); дибромгидрат **XIII** (**XV**), т. пл. 205—206° (из 90%-ной CH_3COOH), pH 2,03 (в 1%-ном р-ре). Р-р 5 *г* **XV** в 60 *мл* CH_3OH и 50 *мл* **I** выдерживают 4—10 дней при ~20°, получают дибромгидрат **XII**, выход 29%, pH 2.2 (в 1%-ном р-ре). Эта конденсация не проходила с основанием **XIII**. При гидролизе 16 *г* 4,6-диамино-2-меркапто-1,3,5-тиадиазина (получен из дициандиамида и CS_2) (Пат. США 2364594; Birtwell и др., J. Chem. Soc., 1948, 1649) с конц. HCl последующим частичным упариванием и добавлением *н*-C_3H_7OH получают хлоргидрат **V**, т. пл. 177—178° (из сп.), pH 3,7 (в 1%-ном р-ре). При взаимодействии (37°, 18 час.) 2,36 *г* **V** с 75 *мл* **I**, содержащего 0,5 *мл* пиперидина, получают **VIII**, выход 55%, т. пл. 192—193° (из воды); из 6-метилтио-**VIII**, триэтиламина и H_2S в пиридине выход 65%; пикрат, т. пл. 216—217° (из сп.). Смесь 7,6 *г* **IV**, 20 *мл* 48%-ной HBr и 100 *мл* **I** выдерживают при 20° 6 дней, упаривают, остаток обрабатывают р-ром Na-соли пикриновой к-ты (**XVI**), получают пикрат **IX**, выход 11%, т. пл. 196—198° (из сп.). Аналогично (~20°, 8 дней) из 50 *мл* **II**, 7,6 *г* **IV** и 20 *мл* 48%-ной HBr получают пикрат **IX**, выход 78%. Смесь 38 *г* NH_4CNS, 50 *г* **II** и 50 *г* толуола кипятят 8 час. до отделения ~9 *мл* воды, получают **X**, выход 82%, т. пл. 253° (разл.; из лед. CH_3COOH). 5 *г* **X** кипятят 3 часа с 4 *мл* CH_3J в спирте, получают иодгидрат **XI**, выход 87%, т. пл. 162—163° (из смеси А). Приведены данные УФ-спектров **X**, **XV**, хлоргидрата **V** и дибромгидрата **XII**. Р. Г.

61582. **Новые тиосемикарбазоны и 4-оксо-Δ^2-тиазолинил-2-гидразоны. Буу-Хой, Сыенг, Бинон** (New thiosemicarbazones and 4-oxo-Δ^2-thiazolin-2-ylhydrazones. Buu-Hoi Ng. Ph., Xuong Ng. D., Binon F.), J. Chem. Soc., 1956, March, 713—716 (англ.)

Для биологич. испытаний синтезировано много тиосемикарбазонов (**I**), которые превращены затем в оксотиазолинилгидразоны A = NNHC = NCOCH(R)S (**II**) (кольцо: C—S). Некоторые **I** слабо подавляют рост саркомы 180 на мышах. Полученные из структурно родственных альдегидов и кетонов **I** обычно показывают примерно равную туберкулостатич. активность (ТСА). **II** значительно менее активны, чем исходные **I**. Большинство **I** быстро вызывают ожирение и кровотечение в печени у мышей и крыс, **II** действуют слабее. Синтезированный 3-меркапто-5,6,-диметил-1,2,4-триазин (**III**) показывает некоторую ТСА, его антитироидные свойства (на крысах) слабее выражены, чем у тиоурацила. **I**, производные альдегидов, получены с 80—95%-ным выходом в миним. объеме кипящего спирта и перекристаллизованы из спирта, C_6H_6 или CH_3COOH. **I**, производные кетонов, получены с меньшими выходами кипячением 30 мин. реагентов в спирте, содержащем каплю CH_3COOH. **II** синтезированы кипячением (1 час р-ра 1 моля **I**, 1 моля $ClCH_2COOH$ или соответствующей α-бром кислоты и 1 моля CH_3COONa и перекристаллизованы из спирта или CH_3COOH. Перечисляются исходный альдегид или кетон, т. пл. в °C **I**, R и т. пл. для всех **II**, полученных из этого **I**: *п*-фторбензальдегид, 180, H, 291; C_2H_5, 230, *изо*-C_3H_7, 205; *н*-C_3H_7, 208, *н*-C_4H_9, 220; $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 201, *н*-$C_{14}H_{29}$, 158; *н*-$C_{16}H_{33}$, 150; 4-метокси-3-метилбензальдегид (**IV**), 194, H, 252; 4-метокси-2-метилбензальдегид, 213, H, 262; 2-метокси-5-метилбензальдегид, 212, H, 246; *п*-(2-хлорбензилокси)-бензальдегид (**V**), 167, H, 236; *п*-(2,4-дихлорбензилокси)-бензальдегид (**VI**), 192, H, 253; *м*-бензилоксибензальдегид (**VII**), 157, H, 199; *м*-(4-хлорбензилокси)-бензальдегид (**VIII**), 160, H, 220; *м*-(4-бромбензилокси)-бензальдегид (**IX**), 165, H, 228; *м*-(4-метилбензилокси)-бензальдегид (**X**), 156, H, 183; *о*-бензилоксибензальдегид, 160, H, 212; *о*-(2-хлорбензилокси)-бензальдегид (**XI**), 168, H, 219; *о*-(4-хлорбензилокси)-бензальдегид (**XII**), 225, H, 204; *о*-(2,4-дихлорбензолокси)-бензальдегид (**XIII**), 237, H, 200; *о*-(4-метилбензилокси)-бензальдегид (**XIV**), 198, H, 212; *о*-(4-бромбензилокси)-бензальдегид (**XV**), 189, H, 204; *п*-анисовый альдегид, —, C_2H_5, 181, *н*-C_4H_9, 160, *н*-$C_{12}H_{25}$, 128, *н*-$C_{14}H_{29}$, 116, *н*-$C_{16}H_{33}$, 108; *п*-ацетамидобензальдегид, —, H, 342—345, *н*-C_4H_9, 218; *п*-диметиламинобензальдегид, —, H, 251, C_2H_5, 223, *н*-C_4H_9, 214, *н*-$C_{12}H_{25}$, 153, *н*-$C_{14}H_{29}$, 150, *н*-$C_{16}H_{33}$, 145; коричный альдегид, —, C_2H_5, 232, *н*-C_4H_9, 203; 3-формилпирен,

270, Н, >310; 3-ацетил-9-этилкарбазол, 203, Н, 254, 2-ацетилфенантрен, 217, Н, >320; 3-ацетилфенантрен, 176, Н, >320; 2-пропиотиенон, —, Н, 245; 2,4-диметоксиацетофенон,—, Н, 220; 4-бромпропиофенон, 169, Н, 208; 3-бром-4-метоксиацетофенон, 208, Н, 239; 4-иодацетофенон, 210, Н, 247; 2,4-диметилацетофенон, 158, Н, 237; 4-метилпропиофенон, 146, Н, 221; 4-метил-1-пропионафтон, —, Н, 238; 2-метокси-6-фенилацетилнафталин, 167, Н, 253; цитраль, —, Н, 178, C_2H_5, 149, *н*-C_4H_9, 147; октан-2-он, 70, Н, 122, *н*-C_4H_9, 89; ундекан-2-он, 93, Н, 147, *н*-C_4H_9; 84; 2-формилпиридин, —, Н, 264; 3-формилпиридин, —, Н, 278; 4-формилпиридин, —, Н, 271; 2-бензилоксинафтальдегид-1, 210, —, —; 3-нитропропиофенон, 199, —, —; 3-метил-4-метилтиопропиофенон, 152, —, —; 2-пропионилтиофен, 128, —, —; 4-изопропилпропиофенон, 123, —, —; 4-метил-1-пропионилнафталин, 174, —, —; 2,4-диметоксиацетофенон, 170, —, —; 2-*н*-деканоилфлуорен, 118, —, —; 6-пропионил-тетралин, 133, —, —; миристофенон, 81, —, —; 4-феноксиацетофенон, 149, —, —; 4-фенилтиопропиофенон, 129, —, —; 5-бромизатин, 223, —, —; метилциклопропилкетон, 107, —, —. Высокоплавящиеся I обычно разлагаются при плавлении. ТСА наиболее активных I проявляется в конц-ии от $1:10^5$ до $1:10^7$, соответствующие II не показывают ТСА при конц-ии ниже $1:10^4$. Получение III. Р-р 8,6 *г* диацетила и 9 *г* тиосемикарбазила в спирте кипятят несколько минут, выход III 12 *г*, т. разл. 191° (из сп.), ТСА от $1:10^5$ до $1:10^4$. Получение исходных бензилоксибензальдегидов. Эквимолекулярные кол-ва оксиальдегида и соответствующего бензилхлорида конденсируют в спирт. NaOH, продукт перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из лигроина или CH_3OH. Перечисляются альдегид, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: **V**, 252/25, 50; **VI**, 282/30, 102; **VII**, 225/25, 49; **VIII**, 248/18, —, $n^{27}D$ 1,6032; **IX**, 254/18, —, $n^{30,5}D$ 1,6109; **X**, 240/22, —, $n^{27}D$ 1,5904; **XI**, 246/25, 70; **XII**, —, 82; **XIII**, —, 135; **XIV**, 228/13,—, $n^{25}D$ 1,5922; **XV**, 258/18, 68. Получен также 2-бензилоксинафтальдегид-1, т. пл. 126° (из сп.); изоникотиноилгидразон, т. пл. 239° (из сп.); никотиноилгидразон, т. пл. 210° (из сп.), и 5-хлорсалицилоилгидразон, т. пл. 202° (из сп.). Б. Д.

61583. Производные тиазолидинтиона-2. У н о к и (Thiazolidine-2-thione 誘導體について．鵜木 諄），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 11, 1421—1423 (япон.; рез. англ.)

При действии CS_2 на $CH_3COCHClCH_2CH_2Cl$ (полученного из 24 *г* O—CO — CCl($COCH_3$) — CH_2— CH_2 и разб. HCl, выход 18 *г*, т. кип. 70°/9,5 *мм*) и 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин в присутствии NH_3 получают 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-4-окси-4-метил-5-β-хлорэтилтиазолидинтион-2 (I), т. пл. 155° (разл.), который выделяют и очищают в виде хлоргидрата, т. пл. 187° (разл.). Из I отщеплением HCl или воды получены 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-4а-метилтетрагидрофуро - [2,3-d]-тиазолинтион-2 и 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-4-метил-5-β-хлорэтилтиазолтион-2, т. пл. соответственно 173—174° и 177°, а также 1,2,3,4-тетрагидро-7-метил-2-*тио*-1,3,6,8-тетраазанафталин, т. пл. 277° (разл.). Т. А.

61584. О разложении различных сульфамидов в пиридиновом растворе. В а г н е р (Über die Zersetzung verschiedener Sulfonamide in Pyridinlösung. W a g n e r G ü n t h e r), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 2, 87—90 (нем.)

В то время как сульфаниламид (I), сульфацил, сульгин и многие гетероциклич. сульфамиды при длительном воздействии водн. пиридина не претерпевают никаких превращений, соответствующие производные мочевины, тиомочевины и тиазола образуют продукты разложения. Методами хроматографии на бумаге и ионофореза на бумаге установлено, что при разложении сульфакарбамида и сульфаизопропилкарбамида получается I; из сульфатиокарбамида — сульфанилцианамид (II) и S; из сульфатиазола и сульфаметилтиазола в очень небольшом кол-ве II. А. Г.

61585. О некоторых свойствах 2-*тио*-4-оксо-1,3-тиазанов. Д е л а б и, Д а м ь е н, С е д а н - П е н н (Sur quelques propriétés des *thio*-2-oxo-4-thiazanes-1,3. D e l a b y R a y m o n d, D a m i e n s R o b e r t, S e y d e n - P e n n e R o b e r t, m - m e), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1482—1484 (франц.)

Изучено отношение 2-*тио*-3-алкил-4-оксотиазанов RNCSSCH$_2$CH$_2$CO (I), образующихся при дегидратации производных дитиокарбаминовой к-ты типа $RNHCSSCH_2CH_2COOH$ (II), к действию оснований. Показано, что водн. р-р NaOH при воздействии на I (R = C_2H_5) (Ia) уже на холоду вызывает разрыв цикла по связи N — CO; вначале образуется II (R = C_2H_5), которая при более продолжительном действии щелочи превращается в C_2H_5NCS (III) и $HSCH_2CH_2COOH$ (IV); последняя окислена иодом в $(SCH_2CH_2COOH)_2$ (V). Воздействие на Ia NH_2OH при нагревании приводит к образованию маслообразного в-ва (вероятно, гидроксамовой к-ты $C_2H_5NHCSSCH_2CH_2C(=NOH)OH$, которое при гидролизе разб. HCl превращается в II. Действие на Ia эквимолекулярного кол-ва NH_2NH_2 приводит к гидразиду II; при избытке NH_2NH_2 образуются III и гидразид IV; последний окислен иодом в гидразид V. При действии на Ia $C_6H_5NHNH_2$ образуется фенилгидразид II. Ароматич. амины никаких изменений в I не вызывают. Описанные р-ции подтверждают строение I, как высших гомологов роданинов. А. Т.

61586. Исследования в ряду фенотиазина. II. Ацилирование 10-алкилфенотиазинов и 3,10-диалкилфенотиазинов по Фриделю — Крафтсу. К о к и л ь, К а з а д в а л ь (Recherches dans la série de la phénothiazine. II. Acylation d'alcoyl-10 phénothiazines et de dialcoyl-3,10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts. C a u q u i l G e r m a i n e, m - l l e, C a s a d e v a l l A n d r é), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1061—1075 (франц.)

При ацетилировании по Фриделю — Крафтсу 10-метил-(Ia), 10-этил-(Iб), 10-фенил-, 3,10-диметил-, 3-метил-10-этил-или 3-этил-10-метилфенотиазинов получаются, независимо от соотношения реагентов, только соответствующие дикетоны: 10-метил-(IIa), 10-этил-(IIб) и 10-фенил-(IIв)-3,7-диацетилфенотиазины и 3,10-диметил-(IIг), 3-метил-10-этил-(IIд) и 3-этил-10-метил-(IIе)-2,7-диацетилфенотиазины. Строение IIa доказано встречным синтезом: оксим (IIIa) 3-формил-10-метилфенотиазина (III) кипячением с $(CH_3CO)_2O$ превращен в 3-циано-10-метилфенотиазин (IV), из которого взаимодействием с CH_3MgJ синтезирован 3-ацетил-10-метилфенотиазин (V), ацетилированный в присутствии $AlCl_3$ в IIa; кроме того IIa восстановлен по Кижнеру в 10-метил-3,7-диэтилфенотиазин (VI), который также синтезирован восстановлением V по Хуанг — Минлону в 3-этил-10-метилфенотиазин (VII), т. пл. 109° (из бзл.-петр. эф.), формилированный N-метилформанилидом (VIII) в 7-формил-3-этил-10-метилфенотиазин (IX) (см. Caucuil, Casadevall, Bull. Soc. chim. France, 1952, 697), превращенный аналогично III в 7-цианопроизводное (X), т. пл. 113° (из ацетона-сп.), и далее в 7-ацетил 3-этил-10-метилфенотиазин (XI), восстановленный в VI, При окислении IIг NaOCl неожиданно получена 3,10-диметил-5,5-диоксофенотиазинкарбоновая-7 к-та (XII), образование которой, очевидно, связано с одновременным гидролитич. отщеплением 2-CH_3CO-группы; тем не менее строение

IIг, IIд и IIе подтверждается анализами и образованием диоксимов; кроме того, строение IIа—е подтверждено сравнением их УФ-спектров между собою и со спектрами III, V, IX, 10-метил-(XIII) и 10-этил-2-ацетилфенотиазинов, 2,7-диацетил-(XIVа) и 2,8-диацетил-(XIVб)-10-метилфенотиазинов и 3,10-диметил-7-ацетилфенотиазина, т. пл. 97° (из ацетона-сп.); оксим, т. пл. 214—215°; семикарбазон, т. пл. 274—275° (из сп.) (синтезированного аналогично XI из оксима 7-формил-3,10-диметилфенотиазина через 7-циано-3,10-диметилфенотиазин, т. пл. 121° (из этилацетата)). Показано, что максим. выходы II достигаются при соотношении $AlCl_3 : (CH_3CO)_2O = 2 : 1$. К суспензии 0,4 моля $AlCl_3$ в 100 *мл* CS_2 постепенно приливают р-р 0,1 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,1 моля Iа в 150 *мл* CS_2, кипятят 6 час., отгоняют CS_2, разлагают комплекс, отделяют неизмененный Iа (18,5 *г*) и IIа, выход незначителен, т. пл. 202° (из этилацетата); оксим, т. пл. 280°; при применении 0,1 моля Iа, 0,2 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,8 моля $AlCl_3$ выход IIа 7,84 *г*. Из 0,4 моля $AlCl_3$ в 0,1 *л* CS_2 и 0,1 моля Iб и 0,2 моля $(CH_3CO)_2O$ в 0,2 *л* CS_2 получают IIб, выход 7 *г*, т. пл. 138° (из этилацетата); оксим, т. пл. 245° (из сп.). Аналогично получают (указаны т. пл. II и т. пл. оксима II в °С): IIв, 236 (из этилацетата), 285 (из сп.); IIг, 136 (из бзл.), 217—218 (из сп.); IIд, 121 (из бзл.-петр. эф.), 208 (из эф.-петр. эф.) и IIе, 134 (из ацетона-сп.), 225 (из бзл.-эф.); семикарбазон, т. пл. 215° (из сп.). 0,094 моля IIIа и 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и получают IV, выход 11,5 *г*, т. пл. 121°, и 0,5 *г* в-ва, т. пл. 170°, неустановленного строения. К р-ру CH_3MgJ (из 1,1 *г* Mg, 1,4 *г* CH_3J и 50 *мл* эф.) приливают 0,03 моля IV в 0,1 *л* C_6H_6, кипятят 1 час, разлагают комплекс, продукт сильно подкисляют, нагревают при 100° до растворения и из органич. слоя получают V, выход 3,75 *г*, т. пл. 101° (из сп.); оксим, т. пл. 209°; семикарбазон, т. пл. 236°, и неисследованное в-во, т. пл. 123° (из сп.). 0,033 моля VII, 0,036 моля VIII и 0,036 моля $POCl_3$ в 10 *мл* *о*-дихлорбензола нагревают 4 часа при 100°, приливают р-р 45 *г* CH_3COONa в 130 *мл* воды, отгоняют р-ритель с паром и получают IX, выход 6,7 *г*, т. пл. 86,5° (из сп.); оксим, т. пл. 141°; семикарбазон, т. пл. 226—227°. Смесь CH_3MgBr (из 25 *г* Mg и 20 *мл* эф.) и 0,008 моля X в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час и получают XI, выход 1 *г*, т. пл. 86° (из петр. эф. и сп.); оксим, т. пл. 190°. Из 1 *г* XI, 0,8 *г* KOH и 0,7 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 7 *мл* диэтиленгликоля получают VI, выход 0,8 *г*, т. кип. 205—206°/0,7 *мм*, т. пл. 42° (из петр. эф.). К р-ру 0,026 моля IIг в 50 *мл* диоксана приливают 115 *мл* р-ра NaOCl, нагревают 1 час при 60°, отгоняют в вакууме диоксан, остаток смешивают с водой, извлекают C_6H_6 неисследованное в-во, т. пл. 179° (из сп.), и из водн. слоя получают XII, выход 3 *г*, т. пл. 240°; метиловый эфир, т. пл. 193° (из бзл. или ацетона-сп.); гидразон, т. пл. 238° (из ацетона-сп.). Ацетилируют 0,04 моля XIII и получают XIVа, выход 7,3 *г*, т. пл. 223° (из этилацетата); оксим, т. пл. 253°. 0,1 моля 10-ацетилфенотиазина, 0,45 моля CH_3COCl и 1 моль $AlCl_3$ в 0,5 *л* CS_2 кипятят 15 час. и получают 2,8,10-триацетилфенотиазины, выход 17 *г*, т. пл. 199—200°, который гидролизуют 5%-ным р-ром HCl в CH_3COOH в 2,8-диацетилфенотиазин (XV), выход 14 *г*, т. пл. 250—251° (из CH_3COOH). 4 *г* XV, 5 *мл* CH_3J и 15 *мл* CH_3OH нагревают 15 час. при 110—120° и получают XIVб, выход 4 *г*, т. пл. 152°; оксим, т. пл. 287°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 9843. Д. В.

61587. Получение органических соединений металлов и металлоидов методом диазоалканов. Сейферт (The preparation of organometallic and organometalloidal compounds by the diazoalkane method. Seyferth Dietmar), Chem. Revs., 1955, 55, № 6, 1155—1177 (англ.)

Обзор методов получения органич. соединений Hg, Zn, Mg, B, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S. Обсуждается механизм р-ции метилирования. Библ. 62 назв. В. Г.

61588. Полимерная природа ртутных циклических соединений. Саммербелл, Стивенс (The polymeric nature of a supposed simple mercury ring compound. Summerbell R. K., Stephens James R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6080 (англ.)

Действием J_2 из *бис*-(иодмеркурметил)-*n*-диоксана (I) получен *транс*-2,5-*бис*-(иодметил)-*n*-диоксан (II), что свидетельствует о *транс*-конфигурации I. Измерением мол. веса доказано, что при действии иона станнита на I получается поли-*транс*-2,5-*n*-диоксандиметиленртуть (III); при действии J_2 III переходит в II, что подтверждает его *транс*-конфигурацию. Это опровергает ранее предложенную Зандом для III бициклич. структуру со ртутным мостиком. К 2,23 *г* III прибавлено 12 *мл* воды, 4,92 *г* J_2 и 8 *г* KJ; смесь нагрета 18 час. После охлаждения добавлен $NaHSO_3$. II экстрагирован 40 *мл* $CHCl_3$, выход 64%, т. пл. 158° (из C_6H_6). И. Б.

61589. Алкилирование углеводородами различных соединений кремния. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Соловова О. П. В кн.: Вопросы геологии, добычи и переработки нефти (Тр. Моск. нефт. ин-та, вып. 13). М.—Л., 1953, 158—164

Обзор Библ. 22 назв. О. С.

61590. Синтез тетраизобутил-, тетраизопропил-, тетрациклогексил- и тетра-α-нафтилсиланов. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Ж. общ. химии, 1954, 24, № 7, 1189—1192

Для синтезов R_4Si применены силанфториды и Li-органич. соединения. Впервые синтезированы $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_4Si$ (I), $(изо\text{-}C_3H_7)_4Si$ (II), тетрациклогексилсилан (III) и $(изо\text{-}C_4H_9)Si$ (IV). К эфирному р-ру $\alpha\text{-}C_{10}H_7Li$ (из 0,14 моля $\alpha\text{-}C_{10}H_7Br$ и 0,2 *г-атома* Li) по каплям приливают эфирный р-р 0,02 моля $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2SiF_2$, нагревают 2 часа на водяной и 25 час. на масляной бане (эфир заменен керосином, фракцией 230—250°). Выделено 0,3 *г* $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3SiF$, т. пл. 224° (из C_6H_6), и I, выход 24,6%, т. пл. 279,6—280,1°. II получен из C_3H_7Li (1 моль *изо*-C_3H_7Cl и 2,3 *г-атома* Li) и 0,2 моля $(изо\text{-}C_3H_7)_3SiF$ в абс. эфире; после 26 час. нагревания выделен II, выход 23,8%, т. кип. 220—228° (фракция 222—224° имеет $n^{20}D$ 1,4472 и d_4^{20} 0,8006). Трициклогексилбутилсилан (V) получен из C_4H_9Li (0,22 моля C_4H_9Br и 0,43 *г-атома* Li) и 0,04 моля трициклогексилфторсилана в абс. эфире. Нагревают 16 час. на водяной и 5 час. на масляной бане (эфир заменен керосином, фракцией 200—220°); выход V 21,9%, т. кип. 365—370°, т. пл. 133—135°. III получен из литийциклогексила (VI) (0,89 моля $C_6H_{11}Cl$ и 2 *г-атома* Li) и дициклогексилдифторсилана в абс. эфире при нагревании в течение 10 час. на водяной и 11 час. на масляной бане (с керосином, фракция 190—200°); выход III 11,3%; III с выходом 7,95% получен также из VI и SiF_4, т. пл. 196—198°. IV получен из C_4H_9Li (0,29 *г-атома* Li и 0,27 моля *изо*-C_4H_9Cl) и 0,1 моля триизобутилфторсилана в абс. эфире, выход 63,2%, т. кип. 248—250°/767,6 *мм*. $n^{20}D$ 1,4431, d_4^{20} 0,7910. О. С.

61591. Кремнийорганические соединения. Часть XII. Замещенные 9-флуоренилтриметилсиланы. Иборн, Шоу (Organosilicon compounds. Part XII. Substituted 9-fluorenyltrimethylsilanes. Eaborn C., Shaw R. A.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1420—1425 (англ.)

9-Триметилсилилфлуорен (I) бромируется в 2,7,9-положения, но нитрование разрушает связь Si — C. В 9-бром-9-триметилсилилфлуорене (II) связь Si — C разрушается нуклеофильными реагентами. I получен с 60%-ным выходом взаимодействием $(CH_3)_3SiCl$ (III)

и 9-флуорениллития в эфире или 9-флуоренилнатрия (IV) в петр. эфире. Т. пл. I 97,5° (из сп.). К IV (из 10 г $NaNH_2$ и 56 г флуорена (V)) прибавлено 100 *мл* C_6H_6 и 18 г III в петр. эфире. Смесь кипятили 12 час. и фильтровали. Р-ритель удален. Выход ди-9-флуоренилдиметилсилана (VI) 3%. Т. пл. 178—179° (из ацетона (VII)). Выход ди-9-флуоренилтетраметилдисилоксана 0,7%, т. пл. 216—217°. 7,9 г I в 100 *мл* эфира прибавлены к C_4H_9Li (из 1 г Li и 5,5 г C_4H_9Br) в 35 *мл* эфира. Смесь кипятили 3 часа, по каплям прибавлено 4,5 г III в 20 *мл* эфира. Смесь стоит 12 час. Выход 9,9-*бис*-триметилсилилфлуорена 17%, т. пл. 110° (из сп.). 8,7 г I металлированы в эфире C_4H_9Li, прибавлены 20 г CH_3J. Смесь кипятили 4 часа, выход 9-метил-9-триметилсилилфлуорена 31%, т. пл. 118° (из сп.). 1,18 г Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$ прибавлены к 1,78 г I в 20 *мл* $CHCl_3$ в течение 45 мин. Смесь нагрета 2 часа, выход 2-бром-9-триметилсилилфлуорена 23%, т. пл. 116,5° (из VII). 3,5 *мл* Br_2 и 5,15 г I в $CHCl_3$ выдержаны 3 часа при 0°, выход 2,7-дибром-9-триметилсилилфлуорена 46%, т. пл. 149°. 50 г I кипятят с 41,5 г N-бромсукцинимидом (VIII) в CCl_4 11 час., выход II 98%, т. пл. 134,5°. Аналогично 0,88 г VI и 1 г VIII дают ди-(9-бром-9-флуоренил)-диметилсилан, выход 36%, т. пл. 220—230° (разл.; из сп.). Смесь 2,3 г N-хлорсукцинимида, 0,2 г перекиси бензоила и 3,8 г I в 20 *мл* CCl_4 кипятят 3 часа, освещая лампой 150 *вт*, выход 9-хлор-9-триметилсилилфлуорена 27%, т. пл. 122° (из VII). 4,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) прибавлены в течение 15 мин. к 5 г I в 42 *мл* лед. CH_3COOH, выход 2,9-динитрофлуорена 41%, т. пл. 136—137° (из C_6H_6). В тех же условиях нитруется 9-метил-9-триметилсилилфлуорен, т. пл. 9-нитрометиленфлуорена 133,5—134°. 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ медленно прибавлены к 6,4 г II в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Смесь перемешана 2 часа и охлаждена до 0°. Выход 9-бром-2-нитро-9-триметилсилилфлуорена 56%, т. пл. 160° (из VII). Кипящий р-р 2,63 г $AgNO_3$ в 100 *мл* спирта прибавлен к кипящему р-ру 4,91 г II в 50 *мл* спирта. Смесь кипятится 10 мин., отфильтровано 2,8 г AgBr. Фильтрат упарен. Выход 9-этокси-9-триметилсилилфлуорена 33%, т. пл. 76° (из сп.). Выход V 8%, т. пл. 82—83°. 3,9 г II в 50 *мл* VII прибавлены к 2,1 г $AgNO_3$ в 25 *мл* 20%-ного водн. VII. Через 30 мин. отфильтровано 2,28 г AgBr, р-ритель из фильтрата удален. Выход флуоренона (IX) 85%, т. пл. 83—84° (из петр. эф.); фенилгидразон, т. пл. 149—150°. 7,63 г II в 250 *мл* кипящего VII прибавлены к 4 г CH_3COOAg в кипящей воде. Смесь кипятят 30 мин. и фильтруют. Фильтрат прибавлен к воде. Выход 9-окси-9-триметилсилилфлуорена 34%, т. пл. 92° (из петр. эф.). Медленно разлагается в темноте. 5,3 г 9-бромфлуорена (X) в 55 *мл* CH_3CN (XI) прибавлены к 3,7 г $AgNO_3$ в 10 *мл* XI, через 2 часа отфильтровано 4 г AgBr, выход 9-флуоренилнитрата 61%, т. пл. 89° (из петр. эф.). После 1 часа при 18° р-р 1,7 г II в 75 *мл* спирта вылит в воду, выделены 95% неизменившегося II. 1,62 г II в 50 *мл* 95%-ного VII кипятят 3 часа, упаривают и охлаждают. Выход II 61% и X из маточного р-ра 5%, т. пл. 102—103,5° (из VII). 3,11 г II в 50 *мл* CH_3OH прокипячены с 2 г NaN_3, через 1,5 часа смесь вылита в воду, выход 9-азидофлуорена 85%, т. пл. 42—44°. 1,84 г II и 1,5 г NaJ в 65 *мл* VII оставляют в темноте на 60 час. Отфильтровано 0,36 г NaBr. Фильтрат разбавлен эфиром. Выход IX 79%. 7 г C_6H_5OH и 3,75 г II выдержаны 3,5 часа при 55°, прибавлены 15 *мл* циклогексана и р-р кипятят 5 мин. Выход 9-*n*-оксифенилфлуорена 85%, т. пл. 178—179° (из C_6H_{12}). 0,98 г $KMnO_4$ и 3 г II в 100 *мл* VII кипятят 2 часа, т. пл. 9,9′-дибром-9,9′-дифлуоренила 243—244° (разл.; из C_6H_6). Часть XI см. РЖХим, 1955, 48968. И. Б.

61592. О прочности связи Si — C ароматических и гидроароматических силанов к действию кислых реагентов. Петров А. Д., Чернышева Т. И., Чернышев Е. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 138—142

Исследовано взаимодействие 1,4-ди-(трибутилсилил)-1,4-дигидробифенила (I), 1,4-ди-(триэтилсилил)-1,4-дигидронафталина (II), 9,10-ди-(триэтилсилил)-9,10-дигидроантрацена (III), триэтилбифенилсилана (IV) и триэтилнафтилсилана (V) с 20%-ной HCl, сухим HCl в лед. CH_3COOH и $AlCl_3$. HCl при кипячении разрушает связь Si — C в V на 89%, остальные соединения не изменяются. С сухим HCl р-ция проведена в стандартных условиях изучения прочности Si — C-связи. % распада V 84; IV 43; III 72 (продукт распада на 80% состоит из антрацена и на 20% из дигидроантрацена); II 10 (продукт распада нафталин), I не изменяется. $AlCl_3$ (15—25°, 15 час.) количественно расщепляет связь Si — C; одновременно с распадом идет колич. дегидрирование. И. Б.

61593. Исследования в области синтеза и превращений кремнийорганических соединений. Сообщение 1. Синтез винилового эфира γ-гидроксипропилтриметилсилана. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 4, 745—747

На примере γ-гидроксипропилтриметилсилана (I) установлена возможность винилирования кремнийорганич. спиртов. I получен при пропускании в течение 2,5 часа газообразной окиси этилена (2 моля) в охлажд. до —6° реактив Гриньяра (из 1 *г-атома* Mg в 800 *мл* абс. эф. и 1 моля α-хлорметилтриметилсилана), выход 77,3%, т. кип. 62—63°/10 *мм* $n^{20}D$ 1,4298, d_4^{20} 0,8408. Виниловый эфир γ-гидроксипропилтриметилсилана $CH_2 = CH — OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (II) получен при нагревании в автоклаве (8 час., 180°) реакционной смеси из 20 г I, 2 г KOH и 60 г абс. диоксана, насыщ. C_2H_2 (18—20 *ат*, 20°), выход II 35%, т. кип. 60°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4286, d_4^{20} 0,8168. О. С.

61594. Реакции аллилсиланов с иодом. Графстейн (Reactions of allylsilanes with iodine. **Grafstein Daniel**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6650—6651 (англ.)

Описывается экзотермич. р-ция иода с аллилсиланами. Р-ция иода с аллилэтоксидиметилсиланом (I) при 0—5° протекает по ур-нию: $CH_2{=}CHCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + J_2 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2J + C_2H_5J + (-Si(CH_3)_2O-)_x$. Предполагается, что C—O связь разрывается и полимер образуется в результате превращений иона силикона:

$[(CH_3)_2\overset{+}{Si}OC_2H_5]J\,J^- \rightarrow [(CH_3)_2\overset{+\,-}{SiO}] \rightarrow$ полимер. К 0,430 моля аллилдиэтоксифенилсилана при ледяном охлаждении и перемешивании прибавляли (260 мин.) 0,459 моля иода. Затем холодную смесь перемешивали еще 1,5 часа. При нагревании продуктов р-ции в вакууме выделили C_2H_5J (II), выход 88,3%, и $CH_2JCH{=}CH_2$ (III), выход 66,9%. Из I получили II, выход 81%, и III, выход 76%. Из аллилдиэтоксиметилсилана получили II, выход 77%, и III, выход 67%. Из металлилтриэтоксилана получили II, выход 49%. При обработке аллилтриметилсилана выделили азеотроп, т. кип. 95°/740 *мм*, состоящий из гексаметилдисилоксана (48%) и III (52%). Качественно показано, что иод бурно реагирует с диаллилдиэтоксисиланом и не реагирует с диэтоксиметилфенилсиланом, диэтоксидиметилсиланом, этилсиликатом и *м*-трифторметилбензилтриметилсиланом. М. Э

61595. Реакции ди-*трет*-бутоксидиаминосилана. Джордж, Соммер, Уитмор (Reactions of di-*t*-butoxydiaminosilane. **George P. D., Som-**

mer L. H., Whitmore F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 24, 6308—6310 (англ.)

В работе описаны реакции ди-*трет*-бутоксидиаминосилана (I) с HCl, этиленхлоргидрином, этиленциангидрином. Сняты ИК-спектры I, гекса-*трет*-бутокситрисилазана (II), ди-*трет*-бутокси-*бис*-(2 хлорэтокси)-силана (III) и ди-*трет*-бутокси-*бис*-(2-цианоэтокси)-силана (IV). При нагревании 0,097 моля I с 0,2 *г* $(NH_4)_2SO_4$ до 230° в течение 30 мин. получен II, выход 78%, т. пл. 189—190° (из ацетона). При пропускании HCl (газа) в течение 3 час. в р-р 0,36 моля I в абс. C_6H_6 образуется NH_4Cl и, в случае, если реакционная смесь перегнана немедленно по окончании р-ции, ди-*трет*-бутоксидихлорсилан, выход 67%, т. кип. 170—190°. Постепенное приливание 0,17 моля I к 150 *мл* конц. HCl приводит к *трет*-C_4H_9Cl, выход 58%. При р-ции 0,073 моля I и 0,146 моля этиленхлоргидрина (30 мин., 210°) образуется III, выход 53%, т. кип. 263—268°/735 *мм*, 134—135°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4250—1,4255, d^{20}_4 1,067. При р-ции 0,155 моля этиленциангидрина с 0,073 моля I (20 мин., 200°), выход IV 60%, т. кип. 300—302°/740 *мм*, 126°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,420—1,421, d^{20}_4 1,0162. Окись этилена (100°), нитрометан (при кипячении) и акрилонитрил (90°) с I заметно не реагируют. О. С.

61596. Реакция алкоксидов Si, Ti и Zr с бромистым водородом. Мехротра (Reaction of the alkoxides of silicon, titanium and zirconium with hydrogen bromide. Mehrotra Ram Charan), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 12, 759—762 (англ.)

$(н\text{-}C_4H_9O)_4Si$ не реагирует с HBr (газом) (I) при 20°. При пропускании I через р-р 16,8 *г* $Ti(OC_2H_5)_4$ в 30 *мл* C_6H_6 образуется с выделением тепла $(C_2H_5O)_2TiBr_2$ (II). Выход неочищ. II 28,2 *г*, т. кип. 95—105°/5 *мм*. Аналогично из (*изо*-$C_3H_7O)_4Ti$ получают 24 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_2TiBr_2$, т. кип. 100—102°/2 *мм*. Р-ция между (*изо*-$C_3H_7O)_4$ Zr·*изо*-C_3H_7OH и I приводит к смеси (*изо*-$C_3H_7O)_2$ $ZrBr_2$·*изо*-C_3H_7OH и (*изо*-$C_3H_7O)ZrBr_3$·*изо*-C_3H_7OH. Ф. В.

61597. Оловоорганические соединения α-и γ-пиколинов. Циммер, Гольд (Organo-Zinn-Verbindungen des α- und γ-Picolins. Zimmer Hans, Gold Heinrich), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 712—714 (нем.)

Описано получение оловоорганич. соединений α- и γ-пиколинов взаимодействием α- и γ-пиколиллития с $(C_2H_5)_3SnCl$ (I). Из α-пиколина получено (пиридил-(2)-метил)-триэтилолово (II), из γ-пиколина — (2-*н*-бутилпиридил-(4)-метил)-триэтилолово (III). II легко гидролизуется на воздухе. Производные γ-пиколина значительно более устойчивы. Получить (пиридил-(2)-метил)-триметилолово не удалось, так как оно полностью гидролизуется влажным эфиром. К охлажд. эфирному р-ру 0,2 моля α-пиколиллития прибавляют по каплям 0,19 моля I; смесь нагревают 30 мин. и разлагают влажным эфиром. Осадок отфильтровывают без доступа влаги воздуха. Эфирный р-р перегоняют в вакууме. Все операции проводят в токе N_2. Получен II, выход 40%, т. кип. 120—121°/3—4 *мм*, $n^{20}D$ 1,531. К р-ру C_4H_9Li (из 0,5 моля C_4H_9Cl и 1,2 *г-атома* Li) прибавляют по каплям в токе N_2 0,4 моля γ-пиколина. Смесь кипятят 3 часа. Затем при охлаждении прибавляют по каплям 0,1 моля I и нагревают 30 мин. Смесь выливают в 500 *мл* воды. Из эфирной вытяжки получено: 4-метил-2-бутилпиридин, выход 30 *мл*, т. кип. 214—215°; гексаэтилдистаннан, выход 6 *мл*, т. кип. 108—110°; III, выход 6 *мл*, т. кип. 144—145°, $n^{20}D$ 1,5364. З. К.

61598. О взаимодействии эфиров фосфористой кислоты с лактонами и эпоксидами. Крейцкамп (Über die Umsetzung von Estern der phosphorigen Säure mit Lactonen und Epoxyden. Kreutzkamp N.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 4, 81—82 (нем.)

Взаимодействие $P(OR)_3$, с β-лактонами при 150—170° приводит к $R'CH(PO(OR)_2)CH_2COOR$, где $R=C_2H_5$ или C_4H_9. δ-Лактоны реагируют труднее, а с γ-лактонами р-ция проходит в запаянной трубке при 220° и выше. Легче проходит р-ция лактонов с $NaPO(OR)_2$ (I), причем получают $R'CH(PO(OH)_2)CH_2CH_2COOH$ или $R'CH(OH)CH_2CH_2COPO(OR)_2$. При р-ции I с эпоксидами получают смесь $R'CH(OH)CHR''PO(OR)_2$ и $R'CH(PO(OR)_2)CH(OH)R''$. Окись изобутилена перегруппировывается в $(CH_3)_2CHCHO$, который с I образует $(CH_3)_2CHCH(OH)PO(OC_2H_5)_2$. Р-ция эпоксидов с $P(OR)_3$ сопровождается осмолением. С. И.

61599. Непредельные эфиры кислот фосфора. Гефтер Е. Л., Успехи химии, 1956, 25, № 2, 162—189

Обзор. Библ. 134 назв. С. И.

61600. Образование дихлорангидрида триметилсилилфосфорной кислоты. Фертиг, Джеррард (Formation of trimethylsilylphosphorodichloridate. Fertig J., Gerrard W.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 83 (англ.)

1 моль $POCl_3$ (I) с 1 молем *н*-C_4H_9OR ($R=Si(CH_3)_3$) дает RCl (II) и *н*-$C_4H_9OP(O)Cl_2$, а с $C_6H_5CH(CH_3)OR$—$C_6H_5CH(CH_3)Cl$ и $ROP(O)Cl_2$ (III). Аналогично I реагирует с $(C_6H_5)_2CHOR$. III (т. кип. 40°/0,1 *мм*) медленно разлагается при перегонке, со спиртом и C_5H_5N дает C_2H_5OR. III при добавлении C_5H_5N переходит в II. В. Г.

61601. Образование пирофенилфосфиновой кислоты из фосфинобензола и дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты. Аншюц, Вирт (Notiz zur Bildung von Pyro-phenyl-phosphonsäure aus Phosphinobenzol und Phenyl-phosphonsäure-dichlorid. Anschütz Ludwig, Wirth Heinrich), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 688—689 (нем.)

$C_6H_5P(O)(OH)OP(O)(OH)C_6H_5$ (I) образуется при гидролизе $C_6H_5PO_2$ (II) и $C_6H_5POCl_2$ (III). Из 1,85 *г* II в 12 *мл* C_6H_5Cl и 0,5 *мл* воды при стоянии (45 мин.) образуется I, выход 66%, т. пл. 79,5—80° (из воды). Из 5,5 *г* III в 35 *мл* эфира и 1,5 моля воды при охлаждении образуется I, выход 55%, т. пл. 79,5—80°. Выделяющийся при этом HCl способствует гидролизу I до фенилфосфиновой к-ты (IV). При нагревании 4 часа 0,1 *г* I с 2 *мл* воды на кипящей водяной бане количественно образуется IV, т. пл. 159—160°. З. К.

61602. Хлорангидриды кислых ароматических эфиров арилсульфонимидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Шевченко В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 250—254

Описана р-ция натриевой соли хлорамида бензолсульфокислоты с хлорангидридами и дихлорангидридами эфиров фосфористой к-ты, в результате которой с хорошими выходами образуются следующие хлорангидриды(или дихлорангидриды) ароматич.эфиров фенилсульфонимидофосфорной к-ты (I) (приведен выход в %): $C_6H_5SO_2N=PCl_2(OC_6H_5)$ (II) (масло; 92,9); $C_6H_5SO_2N=PCl(OC_6H_5)_2$ (III) (т. пл. 66—69°; 90,1); $C_6H_5SO_2N=PCl(O\text{-}o\text{-}C_6H_4CH_3)_2$ (IV) (масло; 94,3); $C_6H_5SO_2N=PCl(O\text{-}м\text{-}C_6H_4CH_3)_2$ (V) (масло; 96,5); $C_6H_5SO_2N=PCl(OC_6H_4CH_3\text{-}п)_2$ (VI) (масло; 92,0); $C_6H_5SO_2N=PCl_2(OCH_3)$ и $C_6H_5SO_2N=PCl_2(OC_2H_5)$ выделить не удалось. Строение II и III доказано превращением их при действии C_6H_5ONa в $C_6H_5SO_2N=P(OC_6H_5)_3$ (т. пл. 85—86°); выход из II 72,4%; из III 93,1%. Строение IV—VI доказано гидролизом их с помощью 1 н. NaOH, в результате которого образуются (приведены выход в %, т. пл. в °С): $C_6H_5SO_2NHPO(O\text{-}o\text{-}C_6H_4CH_3)_2$, 86,1, 112—114; $C_6H_5SO_2NHPO(O\text{-}м\text{-}C_6H_4CH_3)_2$, 81,3, 117—120°; $C_6H_5SO_2NHPO(O\text{-}п\text{-}C_6H_4CH_3)_2$, 64,5, 128—129°. Из III в тех же условиях получен $C_6H_5SO_2NHPO(OC_6H_5)_2$, т. пл. 144—145°. Т. Т.

61603. Синтез некоторых смешанных эфиров фосфорной и тиофосфорной кислоты, меченных P^{32}. Применение к синтезу диэтилфосфата 2-изопропил-4-метил-6-оксипиримидина и диэтилтиофосфата 2-изопропил-4-метил-6-оксипиримидина. Винь, Табо, Фондаре (Synthèse de certains esters complexes phosphoriques et thionophosphoriques marqués avec^{32} P. Application à la synthèse du diéthylphosphate de 2-isopropyl-4 méthyl-6 oxypyrimidine et du diéthylthionophosphate de 2-isopropyl-4 métnyl-6 oxypyrimidine. Vigne Jacques Paul, Tabau Louis, Fondarai Joseph), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 459—460 (франц.)

При р-ции $P^{32}OCl_3$ (I) или $P^{32}SCl_3$ (II) с 2-изопропил 4-метил-6-оксипиримидином получают соответственно $ROP^{32}(O)Cl_2$ (III) и $ROP^{32}(S)Cl_2$ (IV), где R = $\underline{N{=}C}$ (*изо*-C_3H_7) N = C (CH_3) CH = $\underline{C}$ —. При действии на III и IV избытка C_2H_5ONa получают $ROP^{32}(O)(OC_2H_5)_2$ и $ROP^{32}(S)(OC_2H_5)_2$. Для получения I действуют на $Ag_3P^{32}O_4$ при 140° PCl_5. Для получения II пропускают I через древесный уголь в кварцевой трубке при 1000° и получают $P^{32}Cl_3$, который при 160° присоединяет S с образованием II. С. И.

61604. Производные мышьяка. Часть I. 5-Арсенофенил-2-арилиминотиозолидон-4. Пуджари, Раут (Arsenic derivatives: part I. 5-Arsonophenyl-2-arylimino-4-thiazolidones. Pujari H. K., Rout M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 11, A563— A564 (англ.)

С целью исследования амебоцидной активности 5-арсенофенил-2-арилиминотиозолидона-4 получен ряд производных этого типа с различными заместителями в положении 2. Смесь 6 *г* фенилтиомочевины и 4 *г* $ClCH_2$-COOH нагревалась 3 часа в 20 *мл* спирта в присутствии 3 *г* CH_3COONa и выливалась в воду, выход 2-фенилиминотиозалидона-4 (I) 85%, т. пл. 175° (из сп.). Р-р 2*г* I в 50*мл* смеси спирт-ацетон в присутствии 4,5*г* CH_3COONa обрабатывался при 0,5° *n*-$(HO)_2OAsC_6H_4N_2Cl$ (из 1,8 *г* *n*-$(HO)_2As\ C_6H_4NH_2$). К реакционной массе добавлено 3 *г* Cu_2Cl_2 в 10 *мл* воды и смесь перемешивалась (0°, 3—4 часа), затем нагревалась (4—5 час., 40—50°), обрабатывалась 2 н. р-ром NaOH, фильтровалась и фильтрат подкислялся CH_3COOH. Получен 2-фенилимино-5-арсенофенилтиозалидон-4, выход 30%, т. пл. 300°. Аналогичным образом были получены 2-*o*- и *n*-толил-, *o*- и *n*-хлорфенил-, *м*- и *n*-нитрофенил, *o*-, *м*- и *n*-карбоксифенил- и α-нафтилимино-5-арсенофенилтиозалидон-4, выход 28, 29, 30, 30, 25, 25, 25, 25, 25 и 30% соответственно; т-ра плавления всех производных >300°. Р. С.

61605. Синтез и изучение свойств эфиров кислот трехвалентного мышьяка. Камай Г., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115**, № 10, 43—45

Впервые получены следующие эфиры мышьяковистых к-т: $(RO)_3As$ (I); $ArAs(OR)_2$ (II); $AlkAs(OR)_2$ (III); Ar_2AsOR (IV); Ar(Alk) AsOR (V), где R = CH_3; C_2H_5; *н*-C_3H_7; *изо*-C_3H_7; *н*-C_4H_9; *изо*-C_4H_9; *н*-C_6H_{13}; Ar = C_6H_5; C_7H_7; Alk = CH_3; C_2H_5; *изо*-C_3H_7; *н*-C_4H_9; *изо*-C_4H_9. I не изомеризуются при нагревании с галоидными алкилами. II, IV и V реагируют с Cu_2X_2 и $HgCl_2$. C_6H_5 (Alk) AsOR при взаимодействии с иодистыми алкилами образуют иодиды арсониев, которые при действии HNO_3 переходят в нитраты. Изучена р-ция $AsCl_3$ с α- и β-гликолями в присутствии C_5H_5N, в результате которой впервые выделены хлорангидриды этиленгликольмышьяковистой (VI), α-алкоксипропиленгликольмышьяковистых (VII), тетраметилэтиленгликольмышьяковистой, пирокатехинмышьяковистой, α- и β-пропиленгликольмышьяковистых к-т (VIII), а также полные гликолевые эфиры, соответствующие VI, VII и VIII к-там. Из вышеперечисленных хлорангидридов гликольмышьяковистых к-т синтезированы при действии спиртов в присутствии оснований смешанные циклич. эфиры, а при взаимодействии с диалкиламинами впервые получены диалкилзамещ. амиды циклич. эфиров мышьяковистой к-ты (IX). В последней р-ции, кроме IX, образуются гликолевые эфиры пиромышьяковистой к-ты, механизм образования которых доказан. При взаимодействии $ArAsCl_2$ или $AlkAsCl_2$ с гликолями получен ряд α-гликолевых эфиров алкил- или арилмышьяковистых к-т (Ar=C_6H_5, C_7H_7, $C_6H_4NO_2$, $C_{10}H_7$, Alk=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}). По хим. свойствам эфиры мышьяковистой к-ты находятся между эфирами фосфористой и сурьмянистой к-т, но ближе к последним. На основании полученных данных вычислены атомные рефракции мышьяка. Т. Т.

61606. Расщепление дифенилхлорсурьмы и фенилдииодсурьмы хлорангидридами кислот и галоидалкилами в присутствии хлористого алюминия. Малиновский М. С., Олифиренко С. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 118—120

Показано, что $(C_6H_5)_2SbCl$ (I) и $C_6H_5SbJ_2$ (II) при действии хлорангидридов к-т в присутствии $AlCl_3$ образуют жирноароматич. кетоны, а при действии галоидных алкилов в тех же условиях — жирноароматич. углеводороды. Повышение т-ры снижает выход продуктов р-ции. Синтезированы из I (приведен выход в %): C_6H_5-$COCH_3$, 52,3; $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ (III), 63,7; $C_6H_5COCH_2$-$CH(CH_3)_2$ (IV), 76,3; $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3$, 44,7 и 68,5; $C_6H_5C(CH_3)_3$ (V), 46,1; $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (VI), 62,0; Синтезированы из II: $C_6H_5COC_2H_5$, 75,5; III, 80,0; IV, 84,3; $C_6H_5CH(CH_3)_2$, 84,2; V, 77,8; VI, 60,3. Т. Т.

61607. Получение трибутилантимонита. Карбонно, Даунинг (Preparation of tributyl antimonite. Carbonneau L. J., Downing D. C.), Canad. J. Chem., 1956, **34** № 2, 184—185 (англ.)

Взаимодействием $SbCl_3$ (I) с *н*-C_4H_9OH (II) получают $Sb(OC_4H_9)_3$ (III). К 1 молю II при перемешивании добавляют 0,33 моля I в течение 30 мин. Т-ра поднимается от 26° до 30°. Перемешивают еще 30 мин., после чего при охлаждении насыщают NH_3. Добавляют 250 *мл* изогептана и отделяют NH_4Cl. После отгонки р-рителя получают III, выход 86%, т. кип. 138,5—139,5°/5,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4792. С. И.

61608. Реакция ароматических селенилгалогенидов и селенилтиоцианатов с N-алкиланилинами. Рейнбольдт, Перье (Réaction des halogénures et des thiocyanates sélényliques aromatiques avec les N-alkylanilines. Rheinboldt Heinrich, Perrier Madeleine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 251—252 (франц.)

Соединения типа *o*-NO_2-*n*-XC_6H_3SeY, где X=Cl, Br, NO_2 или OCH_3, а Y=галоид или SCN, будучи оставлены в р-ре $CHCl_3$ с N-метиланилином (24 часа, 20°) образуют селениды *n*-$CH_3NHC_6H_4Se$(*o*-NO_2-*n*-XC_6H_3) (I), тогда как соответствующие соединения серы дают анилиды. В-ва типа I образуют в эфирном р-ре с HCl (газом) хлоргидраты и дают с $(CH_3CO)_2O$ N-ацетильные производные (АП). Ниже перечислены X, выход в % и т. пл. в-в типа I и т. пл. их хлоргидратов в°C, а также выход в % и т. пл. их АП в °C: H, 99,6, 92,5, 155, 94,6, 180,5; CH_3, 96,5, 104, 175, 96,4, 168; CH_3O, 99,8, 81,5, 170, 95, 148; Cl, 97,2, 72, 157, 97, 167; Br, 95,0, 103, 163, 97,3, 182; NO_2, 99,7, 121, 160, 98,3, 152. Ф. В.

61609. Реакция эфиров галоидуксусных кислот с фтористым калием. Нодзу, Китано, Осака (モノハロゲノ酢酸エステルと弗化カリウムとの反應. 野津龍三郎, 北野尚男, 大坂太一郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 12—14 (япон.)

При нагревании 2 молей KF (диам. частиц 80 меш) и 1 моля эфира хлор- или бромуксусной к-ты (эфиры

CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_6H-OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$) (130—190°, 5—15 час.) получены соответствующие фторуксусные эфиры. Напр., $FCH_2COOC_2H_5$ был получен в вышеуказанных условиях с выходом 80—85%. Эфиры иодуксусной к-ты оказались неудобными для синтеза. Н. К.

61610. Получение и свойства 2-хлор-2'фтордиэтилсульфида. Хараш, Уэйнхаус, Дженсен (The preparation and properties of 2-chloro-2'-fluorodiethyl sulfide. Kharasch M. S., Weinhouse S., Jensen E. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3145—3146 (англ.)

К 1,1 моля $COCl_2$ прибавили по каплям 0,5 моля тиодигликоля при охлаждении льдом в течение ~1 часа, оставили на 4 часа при 20°, удалили избыток HCl и $COCl_2$ под вакуумом, получили $S(CH_2CH_2OCOCl)_2$ (I), бесцветная жидкость, разлагается на 5% в день при 20° и на 50% при 50° с выделением CO_2 и образованием иприта. К сконденсированному в медной колбе безводн. HF (4,5 моля) прибавили по каплям (—80°) 0,5 моля I, удалили HCl при охлаждении льдом, оставили на 12 час. при 20°, медленно нагрели до 75°, чтобы удалить HF и CO_2, перегнали с медным холодильником, промыли водой, высушили Na_2SO_4, фракционировали, выделили $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2F$, выход 22%, т. кип. 91,5—92,5°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4852, d^{20}_{20} 1,228; т. зам. —44°. Л. В.

61611. Дифенилхлорониевые соли. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 94—95

В результате гетеролитич. распада $C_6H_5N_2BF_4$ в среде C_6H_5Cl образуется борофторид дифенилхлорония, из которого р-циями двойного обмена получены дифенилхлорониевые соли с анионами: $(C_6H_5)_4B^-$ (т. разл. 160—161°); $PtCl_6^{2-}$(т. разл. 142,5—143°); HgJ_3^- (т. разл. 100—100,5°). $(C_6H_5)_2ClJ$ разлагается в момент образования. Приводятся спектры поглощения $(C_6H_5)_2Cl$-$B(C_6H_5)_4$ и $(C_6H_5)_4BK$. Т. Т.

61612. Дифенилбромониевые соли. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 872—875

Гетеролитическое разложение $C_6H_5N_2BF_4$ (I) в среде C_6H_5Br (II) приводит к образованию (с выходом ~0,5%) борофторида дифенилбромония, из которого затем р-циями двойного обмена получены соли дифенилбромония с анионами: J^- (т. разл. 81—82°); $PtCl_6^{2-}$ (т. разл. 159,5°); $(C_6H_5)_4B^-$ (т. разл. 164—165°); Br^- (т. разл. 82—83°) и HgJ_3 (т. разл. 108—109°). При разложении I в среде C_6H_5J (III) не образуется даже следов дифенилиодониевой соли, которая образуется при гомолитич. распаде фенилдиазоацетата (IV) в III. Распад IV во II, в противоположность III, не образует вовсе дифенилбромониевых солей. Для $(C_6H_5)_2BrJ$ и $(C_6H_5)_2$-BrBr приведены спектры поглощения. Т. Т.

61613. Получение N^{15}-бутилацетамида и его N^{15}-D-производного. Вон, Андерсен, Бланчард, Мак-Кейн, Мейер (The preparation of N^{15}-butylacetamide and its N^{15}-D derivative. Vaughan W. R., Andersen M. V., Jr, Blanchard H. S., McCane D. I., Meyer W. L.), J. Org. Chem., 1955, **20**, № 7, 819—822 (англ.)

Описан синтез бутилацетамида-N^{15} (I), исходя из фталимида-N^{15} калия и *н*-C_4H_9Br. Полученный бутиламин-N^{15} через Na-соль бутилдитиокарбаминовой к-ты, бутилизоцианат, превращен в I, с общим выходом 58%, без разбавления N^{15}. I превращен в $CH_3CON^{15}DC_4H_9$ действием на I C_2H_5OD или лучше D_2O. Фталимид калия, *н*-бутилбромид (по 0,054 моля) и 25 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревали 4 часа при 70°, охлаждали до 0°, отфильтровывали KBr (вес 97,5%), отгоняли в вакууме $HCON(CH_3)_2$, к остатку добавляли 20 *мл* абс. CH_3OH и 0,054 моля $H_2NNH_2 \cdot H_2O$, нагревали 1 час, добавляли 20 *мл* воды, удаляли CH_3OH в вакууме, добавляли 20 *мл* конц. HCl, нагревали 1 час, охлаждали, отфильтровывали фталилгидразин, фильтрат выпаривали. Неочищ. хлоргидрат бутиламина (7,9 *г*) растворяли в воде, добавляли 0,054 моля CS_2, 40% NaOH до pH 10—11 и еще 0,054 моля NaOH, нагревали на водяной бане до выделения масла, охлаждали, добавляли за 5—10 мин. 0,054 моля хлоругольного эфира, нагревали до прекращения выделения COS, получили 97% неочищ. бутилизотиоцианата (т. кип. очищ. образца 70—71°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4986), которые внесены в 5 *мл* лед. CH_3COOH, и р-р нагревался при 160° 9 час. и при 155° 3 часа, получено 3,1 *г* (55%) I, т. кип. 69—70°/2,5 *мм*, 144,5—146°/33 *мм*, $n^{25}D$ 1,4380. Такой же опыт проведен с фталимидом-N^{15} калия (62,5 ат% N^{15}), получено 2,18 *г* I-N^{15}, т. кип. 141°/30 *мм* (испр.), $n^{25}D$ 1,4404. В. М.

См. также раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Общие методы 63517. Соединения алифатич. 61367, 61383, 61384, 61390, 61400, 61404, 61407, 62057, 62549, 63455, 63457, 63458; алициклич. 60802, 61370, 62960; ароматич. 60749, 60802, 60803, 61121, 61363, 61365, 61366, 61376, 61378, 61391, 61392, 61394—61398, 61402, 61409—61411, 62138, 62139, 62536, 62836, 62839, 62843, 62926, 62944, 62947, 62954, 63000, 63001, 63002, 63004; гетероциклич. 60752; 61158, 61364, 61373, 61405, 61790, 62828, 62830, 62841, 62844, 62942, 62948, 62951, 62952; элементорганич. 60723, 61259, 61262, 61381, 62139; с мечеными атомами 61397, 61400, 61405, 61406, 61420

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

61614. Структурные взаимоотношения природных веществ. Робинсон (天然物質の化學構造の關連性. Sir Robert Robinson 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem Ind., 1954, **7**, № 6, 222—228 (япон.)

61615. Влияние реакции среды на химический гидролиз гексафосфата инозита. Обсуждение строения этого деривата. Дежобер, Флёран (Influence de la réaction du milieu sur l'hydrolyse chimique de l'inositolhexaphosphate. Considérations su rla constitution de ce dérivé. Desjobert André, Fleurent Pierre), Bull. Soc. chim. biol., 1954, **36**, № 4—5, 475—482 (франц.)

Степень гидролиза фитиновой к-ты (I) при 100° (3 и 6 час.) равна 0 при pH >11,7, постепенно растет и достигает максимума при pH 4, затем падает до pH 1 и снова растет при дальнейшем повышении кислотности. В зоне pH 9 на кривой pH—процент гидролиза имеется точка перегиба, где изменения pH мало влияют на скорость гидролиза. Гидролизующее действие минер. к-т возрастает в следующем порядке: H_2SO_4, HCl, HBr, HJ. Кривая титрования I 0,1 н. NaOH указывает на наличие 12 гидроксилов, обладающих кислыми свойствами, что подтверждает ф-лу I, как гексаортофосфорного эфира инозита (Anderson, J. Biol. Chem., 1920, 44, 429). Однако в противоречии с этой ф-лой, кислотности этих 12 OH-групп не равноценны и могут быть разделены на 3 группы — сильные, слабые и очень слабые, чем объясняется ряд точек перегиба на кривой титрования и более щел. предел стабильности инозитгексафосфата в зоне pH (pH 11,7), чем у других эфиров спиртов, не содержащих карбонила (pH 8), имеющих кривые гидролиза, сходные с кривой I. Различные фосфорнокислые связи различаются по стабильности, разрываются не одновременно, а более или менее постепенно

Аномалия объясняется несколькими путями: с точки зрения теории резонанса, классич. ф-лы мезоинозита или образованием замкнутой цепи при связывании 6 соседних атомов С 6 фосфорными радикалами и возникающим в результате этого перераспределением зарядов внутри молекулы. Возникающая диссимметрия ведет к различию в стабильности связей и различной степени ионизации некоторых гидроксилов. В опытах был использован фитинат бария $C_6H_6O_{24}P_6Ba_6 \cdot 24H_2O$(II), который получают из инозитгексафосфата натрия: к р-ру 50 *г* в воде (4 *л*) прибавляют NaOH до pH 12, осаждают II $(CH_3COO)_2Ba$, поддерживая pH 11,7 добавлением NaOH. Студенистый II (95%) отфильтровывают через 2 часа, промывают водой, 45 и 90% спиртом, эфиром, сушат над H_2SO_4. Свободную I выделяют, перемешивая II с вычисленным кол-вом 1 н. H_2SO_4 6 час. и стеклянными шариками. В. З.

61616. Химия 2,5-ангидро-L-арабинозы. Чифонелли, Чифонелли, Монтгомери, Смит (The chemistry of 2,5-anhydro-L-arabinose. Cifonelli Margaret, Cifonelli J. A., Montgomery R., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 121—125 (англ.)

На примере 2,5-ангидро-L-арабинозы (I) и ее производных установлено, что введение добавочного гидрофуранольного цикла в пентозы вызывает натяжение в молекуле, что обнаруживается по легкости гидролиза соответствующих гликозидов и моментальной положительной р-ции с реактивом Шиффа (исходный метилгликозид дает эту пробу через две минуты). Последнее указывает на высокое содержание альдегидной формы, которая к тому же не может переходить обратно в циклич.: при действии $CH_3OH+HCl$ образуется диметилацеталь 2,5-ангидро-L-арабинозы (II), не дающий с HBr (контакт 30 сек.) соответствующего метилгликозида (как в случае диметилацеталя 3,6-ангидро-2,4-диметил-D-галактозы). Легкость перехода I, 3,6-ангидро-D-глюкозы и D-галактозы и хитозы (установлена ранее) в соответствующие производные фурана приводит к выводу, что образование последних из альдоз и кетоз проходит, вероятно, через стадию образования гидрофуранольных производных. Это подтверждается большей легкостью перехода у 2-кетогексоз, которые при повышенных т-рах существуют в форме фураноз, т. е. содержат фурановую систему конечного продукта. Чрезвычайная чувствительность алкил-2,5-ангидро-L-арабофуранозидов к H^+ воды (результат натяжения в системе двух конденсированных пятичленных колец) дает возможность объяснить гидролизующее действие ферментов соединением их с определенными точками молекулы субстрата, что вызывает напряжение в молекуле и ее активацию. К р-ру 9 *г* этил-α-L-арабинозида в 150 *мл* сухого пиридина прибавляют (0°) 10,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, через 3 дня (5°) и один день (20°) получают 16 *г* сиропа этил-5-тозил-α-L-арабофуранозида, который растворяют в 75 *мл* CH_3OH и омыляют 150 *мл* 0,58 н. CH_3ONa в CH_3OH (~ 20°; 24 часа); выпаривают в вакууме (30—40°), извлекают ацетоном, затем эфиром, перегоняют; выход этил-2,5-ангидро-α-L-арабофуранозида (III) 2,5 *г*, т. кип. 85—100° / 0,001 *мм*, (т-ра бани), $n^{29}D$ 1,4541, $[\alpha]^{26}D$ — 81,7° (пост.; *с* 1; 0,1 н. NaOH), в дистилл. воде гидролизуется до I, при этом $[\alpha]^{29}D$ меняется от —127° (*с* 1) до + 10° (пост.), за 96 час. III при стоянии (4 месяца) превращается в стекловидное в-во), $n^{28}D$ 1,4672, $[\alpha]^{26}D$ +6° (*с* 0,5; вода) → +8° (6 час.), восстанавливает фелингов р-р, не дает р-ции Шиффа, не превращается в исходный сироп при нагревании (6 час.) до т-ры на 50° выше т-ры кипения сиропа; гидролизуется разб. к-той до I. Из метил-α-L-арабофуранозида по аналогичной методике получают метил-5-тозил-α-L-арабофуранозид, сироп, $[\alpha]^{26}D$ —35° (*с* 2; CH_3OH), который с CH_3ONa переходит в метил-2,5-ангидро-α-L-арабофуранозид (IV), выход 26%, жидкость, т. кип. 65—75° / 0,135 *мм*, $n^{23}D$ 1,4570, гидролизуется дистилл. водой; $[\alpha]^{27}D$ —167° (нач.) → + 8° (167 час.). 50 *мг* IV нагревают с 65 *мг* фенилизоцианата и 0,1 *мл* пиридина (90°, 1 час), получают 3-карбанилат IV (V), т. пл. 137° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —141° (*с* 1,1; ацетон). V дает положительную р-цию Шиффа, гидролизуется 1 н. H_2SO_4, $[\alpha]^{23}D$ —5° (8 мин.) → +22° (пост., 28 мин.), не окисляется KJO_4 (20°, 17 час.). Метилирование IV по Пурди приводит к метил-2,5-ангидро-3-метил-α-L-арабофуранозиду. сироп, $n^{25}D$ 1,4540, $[\alpha]^{22}D$ —114° (*с* 2; вода) → — 55,0° (24 часа, пост.); этот р-р восстанавливает фелингов р-р и дает положительную р-цию Шиффа. 1,7 *г* III растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 3 капли 1 н. H_2SO_4, нейтрализуют $Ba(OH)_2$, выпаривают в вакууме (35—40°), получают I, сироп $[\alpha]^{21}D$ +12° (*с* 0,5; вода); с 0,08 н. $NaJO_4$ (0°) потребляет 3 моля $NaJO_4$ и образуется 0,7 моля HCOOH; бензилфенилгидразон I, т. пл. 129—130° (из разб. сп.) (в других опытах выделен только бензилфенилгидразон L-арабинозы, т. пл. 165°). Окислением I Br_2 с последующим действием CH_2N_2 получен метил-2,5-ангидро-L-арабонат, сироп, с NH_3-CH_3OH образует амид, сироп, дающий положительную р-цию Веермана—образование гидразодикарбонамида, т. пл. 254—255° (из воды). 0,25 *г* I в 50 *мл* воды гидрируют со скелетным Ni (120°, 36 *ат*, 5 час.), получают 2,5-ангидро-L-арабит (0,23 *г*), сироп, т. кип. 115—125° / 0,09 *мм* (т-ра бани), $n^{25}D$ 1,4901, $[\alpha]^{23}D$ +0,2° (*с* 5,9; вода); 1,3,4-тритозильное производное, т. пл. 128° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ —27,4° (*с* 5,9; хлф). 0,65 *г* III и 22 *мл* 1,4%-ного р-ра HCl в CH_3OH кипятят 2 часа, $[\alpha]^{22}D$ +31° (пост.), пропускают смесь через дуолит-А4, перегонкой выделяют 0,5 *г* II, жидкость, т. кип. 115—120° / 0,005 *мм* (т-ра бани), $n^{25}D$ 1,4694, $[\alpha]^{26}D$ +30,5° (*с* 1,2; CH_3OH). 3,6-Ангидро-4,5-изопропилиден-D-маннит (6,7 *г*) с р-ром $NaJO_4$ (0,46 н., 500 *мл*) при 5° в темноте за 48 час. поглощает 1 моль $NaJO_4$ на 1 моль в-ва; прибавляют р-р $BaCl_2$ (1 *M*, 120 *мл*), фильтрат выпаривают с $SrCO_3$ в вакууме до 50 *мл*, извлекают ацетоном, экстракт выпаривают, снова извлекают кипящим этилацетатом (6 раз) и получают при выпаривании 4,29 *г* 2,5-ангидро-3,4-изопропилиден-D-арабинозы (VI), сироп, $[\alpha]^{20}D$ —126° (5 мин.) → → —176° (73 часа, непост.; в 100 *мл* бзл.). VI гидрируют со скелетным Ni в 100 *мл* спирта (72 *ат*, 120°, 7 час.); получают 2,5-ангидро-3,4-изопропилиден-D-арабит (VII), т. пл. 75—76° (сублимация, затем кристаллизация из бзл.-эф.-петр.-эф.), $[\alpha]^{23}D$ —40,5° (*с* 5,4; вода); 1-тозил-VII, т. пл. 67—68° (из водн. сп.), $[\alpha]^{23}D$ —33° (*с* 1,6; сп.). 0,1 *г* VII в 10 *мл* 1 н. H_2SO_4 нагревают (90°; 2 часа), нейтрализуют $Ba(OH)_2$, выпаривают, извлекают 4 раза кипящим этилацетатом, получают 2,5-ангидро-D-арабит (0,08 *г*); сироп, т. кип. 125—135° / 0,24 *мм* (т-ра бани), $n^{23}D$ 1,4941, $[\alpha]^{23}D$ —1,4—± 0,5° (*с* 0,9; вода), 1,3,4-тритозильное производное, т. пл. 128—129° (из водн. сп.), $[\alpha]^{23}D$ +27,4° (*с* 6,4; хлф.), депрессия т-ры плавления с L-изомером до 110—111°. В. З.

61617. Синтез некоторых новых эфиров глюкозы. Бокарев К. С., Мельников Н. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 12, 2242—2245

С целью изучения механизма действия производных феноксиуксусной к-ты на растения синтезированы 2, 3,4,6-тетраацетил-(1-(2′,4′-дихлорфеноксиацетил)-(I) и 2,3,4,6-тетраацетил-1-(2′,4′,5′-трихлорфеноксиацетил)-глюкоза (II). При дезацетилировании I и II р-ром NH_3 в CH_3OH количественно образуются соответствующие хлорфеноксиацетамиды. Образование подобных эфиров глюкозы в растениях мало вероятно. Кипячением смеси 30 *г* Ag-соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты, 41,1 *г* ацетобромглюкозы и 150 *мл* C_6H_6 (10 час.) получена I, выход почти колич., т. пл. 125—126° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$+7,4° (диоксан). Аналогично получена II, выход

78,3%, т. пл 170—171° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ D+8,3° (диоксан). **I** и **II** имеют β-конфигурацию, так как омыляются эмульсином. К. Б.

61618. **Глюкозамин-6-фосфат. Андерсон, Персивал** (Glucosamine 6-phosphate. Anderson J. M., Percival Elizabeth), Chemistry and Industry, 1954, № 33, 1018 (англ.)

Описано приготовление глюкозамин-6-фосфата путем прямого фосфорилирования глюкозамина HPO_3. Сухой хлоргидрат глюкозамина инкубировали несколько часов при 80° с HPO_3 при добавлении CH_3CN для предупреждения карамелизации аминосахара. При обработке охлажд. после удаления CH_3CN остатка изопропанолом и безводн. эфиром получали нерастворимое в-во, на которое вновь воздействовали HPO_3. Полученный продукт гидролизовали 1 н. HCl при 100° для удаления фосфатных групп, не находящихся в положении 6. После выпаривания р-ра остаток промывали изопропанолом, следы HPO_3 удаляли в виде фосфата Ва; осаждением этанолом получен препарат хлоргидрата глюкозамина-6-фосфата Ва. М. Г.

61619. **Дезоксисахара. Часть XXIX. Новые данные по химии гликальной реакции. Маттьюс, Оверенд, Шафизаде, Стейси** (Deoxysugars. Part XXIX. A further contribution to the chemistry of the glycal reaction. Matthews A. S., Overend W. G., Shafizadeh F., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2511—2514 (англ.)

При действии на D-глюкаль (**I**) и D-галакталь (**II**) разб. H_2SO_4 наряду с гидратацией до 2-дезокси-D-глюкозы (**III**) и 2-дезокси-D-галактозы (**IV**) происходит дегидратация **I** и **II** с образованием 3-окси-2-оксиметилпирана (**V**). Строение **V** доказано гидрированием до тетрагидропроизводного (**VI**), которое при метилировании и окислении образует α-метоксиглутаровую к-ту (**VII**), а при ацетилировании, ацетолизе и омылении дает 2,3-дидезоксигексит (**VIII**), окисляющийся $NaJO_4$ до HCOOH и HCHO. При обработке **I** и **II** кислыми ионообменными смолами [амберлит IR-100 (H) и IR-120(H)] при 0° получены сильно загрязненные **III** и **IV** (определены ионофорезом и по образованию диэтилмеркапталей). 25 *г* **I** оставляют в 200 *мл* 5%-ной H_2SO_4 (0°,15 час.), нейтрализуют $Ba(OH)_2$, после упаривания растворяют в абс. CH_3OH, фильтруют, упаривают и 120 *мл* $C_5H_{11}OH$, выделяют 11,7 *г* **III**; из маточного р-ра эфиром осаждают смолы и получают 3,6 *г* **V**, т. кип. 120—130°/0,01 *мм*, n^{21} 1,507. Аналогично 40 *г* **II** дают 35 *г* **IV** и 0,37 *г* **V**, $[\alpha]^{18}_D$+15° (*c* 7; CH_3OH), дибензоат, т. пл. 85°, $[\alpha]_D$+64° (*c* 1,6; CH_3OH). 1,189 *г* **V** гидрируют (~20°, >1 *ат*) в 30 *мл* водн. спирта с 0,7 *г* скелетного Ni; выход **VI** 0,91 *г*, n^{19} 1,478, ди-3,5-динитробензоат, т. пл. 172°. К 3 *г* **VI** в 250 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 1,6 *г* Na и (через 6 час.) 4,3 *мл* CH_3J; обработку повторяют 4 раза и получают 2,4 *г* 3-метокси-2-метоксиметилтетрагидропирана (**IX**), т. кип. 100°/12 *мм*, n^{18} 1,437. 2,1 *г* **IX** окисляют 6 *мл* 0,2 н. HNO_3 (100°, 2 часа), а затем 9 *г* HNO_3 (*d* 1,42) и 0,1 *г* $NaNO_2$ (0°, 2 часа), разбавляют водой, упаривают, нейтрализуют $KHCO_3$, извлекают CH_3OH и кипятят 8 час. с 5 *мл* CH_3J в 10 *мл* CH_3OH. После упаривания извлекают эфиром, повторяют метилирование и перегонкой выделяют 0,47 *г* **IX** и 0,9 *г* диметилового эфира (±)-**VII**, т. кип. 125—135°/0,05 *мм*, n^{19} 1,4459. 2,63 *г* **VI** с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* пиридина (0°,3 суток) дают 3,7 *г* диацетата **VI**, т. кип. 183°/15*мм*, n^{22}1,4465. 3,5 *г* диацетата **VI** с 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 15 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* конц. H_2SO_4 (~20°,10 суток) дают 4 *г* 1,4,5,6-тетраацетата **VIII**, т. кип. 170°/0,02 *мм*, n^{24} 1,4436. 1,5 *г* тетраацетата **VIII** нагревают с 6,2 *г* $Ba(OH)_2$ в 40 *мл* воды (90°,2 часа), разлагают твердой CO_2, упаривают и экстрагируют CH_3OH; выход DL-**VIII** 0,4 *г*, т. кип. 220—225°/0,02 *мм*, n^{24} 1,495. При всех т-рах кипения указана т-ра бани. Часть XXVIII см. РЖХим, 1956, 50857. М. К.

61620. **Синтез L-идуроновой кислоты и улучшенный способ получения D-глюкозы-$C^{14}_{(6)}$. Шафизаде, Вулфром** (Synthesis of L-iduronic acid and an improved production of D-glucose-6-C^{14}. Shafizadeh F., Wolfrom M. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2568—2569 (англ.)

Проведен синтез L-идуроновой к-ты (**I**) по схеме: R-D-глюкофураноза (**II**) → R-D-ксило-диальдопентофураноза (**III**) → R-L-идофурануроно-γ-лактон (**IV**) → **I** (R везде = 1,2-изопропилиден). Предложен способ получения D-глюкозы-$C^{14}_{(6)}$ (**V**), исходя из **II** и $NaC^{14}N$ через R-D-глюкофурануроно-γ-лактон-$C^{14}_{(6)}$ (**VI**), образующийся наряду с **IV**. **I** является первой уроновой к-той, полученной в группе идоз. Р-р 22 *г* **II** и 5 *г* $NaHCO_3$ в 150 *мл* воды окисляют 22 *г* $NaJO_4$, извлекают фильтрат $CHCl_3$; выход **III** 8,4 *г*; семикарбазон, т. пл. 202—205° (разл.). К р-ру ~4 *г* **III** и 1,2 *г* $NaHCO_3$ в 40 *мл* воды + твердая CO_2 прибавляют р-р 0,8 *г* $NaC^{14}N$ в 30 *мл* воды, выдерживают (2 дня, 0°; 3 дня, ~20°), нагревают (60°, 5 час.), упаривают досуха, остаток кипятят с 50 *мл* CH_3OH и обрабатывают 100 *мл* эфира. Сухой осадок растворяют в 20 *мл* воды, подкисляют 4 н. HCl до pH 2, экстрагируют этилацетатом, отгоняют р-ритель, лактонизуют кипячением (3 часа) с 40 *мл* толуола, осаждают петр. эфиром смесь (1,47 *г*) **IV** и **VI**, хроматографируют (в 6 *мл* этилацетата + 1,5 *мл* петр. эф.; вымывание теми же р-рителями в соотношении 4 : 1) на флорексе **XXX** и целите (4 : 1); выход **IV** 0,568 *г*, т. пл. 137—138°, $[\alpha]^{26}D$ +91° (*c* 1,82; ацетон), выход **VI** 0,546 *г*, т. пл. 120°. Замена $NaHCO_3$ на Na_2CO_3 (1,5 *г*) повышает содержание **VI** в смеси. Действием $LiAlH_4$ (Roseman S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4467) **VI** превращают в **V**. Восстановление 0,23 *г* **IV** $LiAlH_4$ аналогичным методом приводит к R-L-идофуранозе, выход 0,178 *г*, т. пл. 113—114° (из этилацетата), $[\alpha]^{26}D$ —20° (*c* 2,7, CH_3OH). Р-р 1 *г* **IV** в 25 *мл* воды (+ 5 *мл* амберлита JR-120-H) нагревают 3 часа, фильтруют и упаривают фильтрат в вакууме; выход **I** 0,3 *г*, т. пл. 131—132° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ + 37° (3,5 мин.) → + 33° (28 мин., 4 часа) (*c* 3; вода). Ю. С.

61621. **Изучение химического строения агар-агара. XVI. Выделение кристаллического диэтилмеркаптала агаробиозы путем меркаптолиза агар-агара. Хирасе, Араки** (Studies on the chemical constitution of agar-agar. XVI. Isolation of crystalline agarobiose diethylmercaptal by mercaptolysis of agar-agar. Hirase Susumu, Araki Choji), Bull. Chem. Soc., Japan, 1954, **27**, № 2, 105—109 (англ.)

При меркаптолизе агар-агара (**I**) (48 час.), кроме диметилмеркапталей D-галактозы (**II**), DL-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы (**III**) (Сообщение XV см. РЖХим, 1955, 29081), получают нерастворимый остаток (R_1), гигроскопич. в-во, $[\alpha]^7D$ —8° (*c* 2,62; вода). R_1 делится на растворимую в *н*-бутаноле и нерастворимую части: 29,1 *г* R_1 растворяют в 50 *мл* CH_3OH и прибавляют 500 *мл* *н*-C_4H_9OH; нерастворимая часть 5,9 *г*, $[\alpha]^{25}D$ —18,6° (*c* 2,09; вода), из растворимой части после сгущения в вакууме и отгонки с прибавлением CH_3OH получают 23,2 *г* аморфного в-ва (A), $[\alpha]^{25}D$ —7,1° (*c* 2,12; вода). При меркаптолизе 3—5°, 5 час., 60 *г* **I** с 200 *г* HCl (*d* 1,2) и 80 *г* C_2H_5SH, после сгущения в вакууме до 150 *мл*, извлекают эфиром 140 час.; из экстракта выделяют 1,04 *г* **II** и 0,78 *г* **III**. Оставшийся водн. р-р сгущают до сиропа и растворяют в 500 *мл* CH_3OH; осадок 5,4 *г*, $[\alpha]^{25}D$ —26,8° (*c* 0,96; вода). Фильтрат сгущают, вновь растворяют в CH_3OH, прибавляют *н*-C_4H_9OH, через 18 час. обрабатывают как в первом

случае, получают 10 *г* в-ва, $[\alpha]^{25}D$ —24,0° (*c* 1,18; вода). Фракция, растворимая в *н*-C_4H_9OH (В) 29,8 *г*, $[\alpha]^{25}D$ —8,8° (*c* 1,21; вода), содержит диэтилмеркапталь агаробиозы (**IV**). Ацетилированием 12 *г* А (~20°, 48 час.) получают кристаллич. гексаацетильное производное **IV** (**V**)$C_{28}H_{42}O_{18}S_2$, т. пл. 101—103° (из 70%-ного CH_3OH, $[\alpha]^{26}D$ —11,8° (*c* 1,02; хлф.). Ацетилированием В также получают **V**. 10 *г* **V** в 100 *мл* абс. CH_3OH насыщают NH_3 (0°), через 18 час. сгущают до сиропа, разбавляют 50 *мл* этилацетата, выделяют 5,3 *г* кристаллич. **IV** $C_{16}H_{30}O_9S_2$, т. пл. 171—172°, $[\alpha]^{26}D$ —8,47° (*c* 3,07; вода). 5 *г* **IV** с 7,5 *г* $HgCl_2$ и избытком $PbCO_3$ обрабатывают как описано раньше, выделяют 3,4 *г* сиропа, растворяют в 10 *мл* CH_3OH, вливают в 50 *мл* абс. спирта, получают 2 *г* агаробиозы (**VI**), $[\alpha]^{27}D$ —21,5° → —16,4° (*c* 1,16; вода); фенилозазон, т. пл. 221—222° (разл.), $[\alpha]^{15}D$ —135,5° → —110,8° (*c* 0,406, C_5H_5N-сп.). 2 *г* **IV** в 5 *мл* HCl (*d* 1,2) и 3 *мл* C_2H_5SH (10—12°, 24 часа), затем обрабатывают $PbCO_3$, пропускают H_2S, из водн. р-ра выделяют 0,53 *г* **II**, т. пл. 140—142°, $[\alpha]^{10}D$ —4,5° (*c* 0,85; вода); из маточного р-ра выделяют 0,5 *г* **III**. 20 *г* **V** метилируют в 80%-ном ацетоне $(CH_3)_2SO_4$ и 30% NaOH обычным путем, перегоняют при 188—191°/0,04 *мм*, выход диэтилмеркапталя гексаметилагаробиозы (**VII**) 10,6 *г*, $n^{25}D$ 1,4952, $[\alpha]^{20}D$ —17.5° (*c* 1,15; хлф.). 4,8 *г* **VII** демеркапталируют с 10 *г* $HgCl_2$ в ацетоне (~20°, 6 час.) в присутствии $CdCO_3$, из сиропа выделяют 2,6 *г* (67%) гексаметилальдегидоагаробиозы (**VIII**), т. пл. 92—93°, $[\alpha]^{10}D$ —4,0° начальное → 9,33° постоянное (*c* 0,75; вода). К 8 *г* **VIII** в 50 *мл* воды прибавляют по каплям 2,2 *г* $KMnO_4$ в 0,1 н. р-ре KOH; пропускают р-р через амберлит IR-120, р-р нейтрализуют 0,1 н. $Ba(OH)_2$ и сгущают в вакууме, извлекают неизмененный **VIII** эфиром, остаток растворяют в воде, пропускают через амберлит IR-120, выделяют 4,5 *г* гексаметилагаробионовой к-ты (**IX**), $[\alpha]^{10}D$ —25,5° (*c* 0,55; вода). 3,8 *г* **IX** этерифицируют CH_2N_2, получают 3,6 *г* гексаметилметилагаробионата, т. кип. 161—163°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4681, $[\alpha]^{14}D$ —23,4° (*c* 1,03; вода). 1,1 *г* **IX** гидролизуют 50 *мл* н. H_2SO_4 (~100°, 40 час.), нейтрализуют $BaCO_3$, фильтрат сгущают, извлекают эфиром, получают 0,51 *г* 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозы (**X**), в остатке 2,5-диметил-3,6-ангидро-L-галактонат бария, который переводят посредством катионита в ангидрогалактоновую к-ту (**XI**). Р-ции превращения показывают, что $C_{(1)}$ **X** соединен гликозидной связью с $C_{(4)}$ **XI**; **IV** составляет ~ половины **I**. Л. У.

61622. Изомеризация α-пинена в камфен. Части I, II, III, IV. Фунахаси (Isomerization of α-pinene to camphene. Part I, II, III, IV. Funahashi Toshio), J. Sci. Hiroshimo Univ., 1955, A18, № 3, 461—495 (англ.)

I. Изучены факторы, влияющие на изомеризацию α-пинена (I) в камфен (II) под влиянием р-ра SO_3 в лед. CH_3COOH. Увеличение т-ры р-ции с 105 до 140° повышает выход II; уменьшение кол-ва CH_3COOH удлиняет р-цию, но на выход заметно не сказывается; одновременное уменьшение кол-в CH_3COOH и SO_3 резко удлиняет время р-ции, но повышает выход II; уменьшение кол-ва SO_3 приводит у удлинению времени р-ции и снижению выхода; увеличение кол-ва SO_3 сокращает время р-ции, но уменьшает также и выход. Показано, что более активным катализатором является р-р SO_3 в лед. CH_3COOH, предварительно нагретый 1 час при 100°. Наличие II в продукте р-ции доказано фракционной разгонкой и гидратацией в изоборнеол. К 120 *г* I при 120—125° в токе CO_2 прибавляют по каплям р-р 0,42 *г* SO_3 в 7 *мл* лед. CH_3COOH. Смесь выдерживают при 140° (34 часа 15 мин.), а затем при 50° (3 часа) обрабатывают 10 *г* 60%-ной H_2SO_4 и 113 *мл* лед. CH_3COOH. После промывки насыщ. р-ром NaCl выделяют 156,3 *г* продукта. Описан прибор с терморегулятором для изомеризации I.

II. Исследована изомеризация α-пинена (I) в камфен (II) под влиянием р-ра SO_3 в лед. CH_3COOH при т-рах >140°. Изомеризация проводилась в запаянной трубке с впаянными электродами. Продукты р-ции гидратировали, ацетилировали и после фракционирования омыляли в изоборнеол (III). Наиболее высокий выход III (74,5 *г* из 100 *г* I) получается, если проводить изомеризацию I при 180° (24 часа). Концом р-ции считался момент, когда электропроводность реакционной смеси достигала максимума. Более низкая или высокая т-ра изомеризации (до 200°) приводит к меньшему выходу II.

III. Показано, что при нагревании р-ра SO_3 в лед. CH_3COOH образуется сульфоуксусная к-та (т. пл. безводн. к-ты 107—108°), которая является катализатором изомеризации α-пинена (I) в камфен (II). Состав продуктов изомеризации определялся колориметрически и избирательным разложением продукта ацетилирования I при вакуумной перегонке масла, полученного из смеси I и II гидратацией по Бертраму — Вальбауму и последующим ацетилированием. Течение р-ции контролировалось измерением электропроводности реакционной смеси. Предложен следующий механизм каталитич. изомеризации I: сначала образуется комплекс между I и катализатором, который разрушается по мере образования II. При этом катализатор освобождается, за счет чего к концу р-ции резко возрастает электропроводность реакционной смеси. Вероятно, I изомеризуется в II по механизму перегруппировки Вагнера.

IV. Изучено каталитич. действие сульфоуксусной (I), α-сульфопропионовой (II), α-сульфомасляной (III) и β-сульфопропионовой (IV) к-т на изомеризацию α-пинена (V). При 180° выход изоборнеола (VI) (~70 *г* из 100 *г* V) был примерно одинаков при применении этих катализаторов, но с увеличением мол. веса сульфокислот выход VI слегка возрастает. Уменьшение кол-ва катализатора и удлинение времени р-ции увеличивает выход **VI**. Электропроводность реакционной смеси при применении **I**, **II** и **III** в начале р-ции слегка падает, а затем через 1 час постепенно растет. При применении **IV** снижения электропроводности не наблюдается. Г. С.

61623. Конформация терпенов. III. Вербанолы, вербенолы и вербаноны. Бос (Conformation of terpenes. III. Verbanols, verbenols, and verbanones. Bose Ajay Kumar), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 8, 1010—1015 (англ.)

При восстановлении вербенона по Меервейну — Пондорфу образуются два изомерных вербенола с т. пл. 24° (I) и т. пл. 15,5° (II), структура которых установлена на основании изучения скоростей этерификации (I этерифицируется быстрее, чем II). Полученный Блуманом и Цейчелем (Blumann, Zeitschel, Ber., 1913, 46, 1192) вербанон (III) при восстановлении по Кижнеру переходит в известный *транс*-пинан, структура которого выведена на основании правила

I, II; III, V-VIII

I R′ = H, R″ = OH; II R′ = OH, R″ = H; III R′ = O, R″ = CH_3 (Э); V R′ = O, R″ = CH_3 (*П*); VI R′ = OH (Э), R″ = CH_3 (Э); VII R′ = OH (Э), R″ = CH_3 (*П*); VIII R′ = OH (*П*), R″ = CH_3 (*П*).

Ауверса-Скита. Следовательно. III также обладает *транс*-конфигурацией. На основании изучения свойств

вербанона, синтезированного Канеманом (Kahneman, Bull. Soc. chim., 1933, (4), 63, 1167), показано, что он является смесью (IV) с большим преобладанием *цис*-формы III (V). На основании литературных данных по восстановлению (+)-вербенона и III автор заключает, что полученный при этом вербанол с т. пл. 58° имеет структуру (VI). Найдено, что (+)-*транс*-вербанол, полученный Канеманом (Kahneman, Bull. Soc. chim., 1933, 63, 1167) при восстановлении IV Na в спирте, является на самом деле загрязненным изовербанолом (VII), синтезированным позже в чистом виде Шульцем и Доллем (Schulz, Doll, Chem. Zbl., 1944, II, 755). На основании изучения восстановления III неоизовербанолу (VIII) и VII придаются структуры соответственно с (*П*) или (*Э*) расположением OH-группы. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54552. Г. С.

61624. Получение новых пластификаторов. X. Диэфиры аддуктов α-пинена и легкого камфарного масла с малеиновым ангидридом. А с а к а, С а к а г у т и, И н д а, И м о т о (新しい可塑剤の合成．第10報．α-ピネンまたは樟脳白油と無水マレイン酸との附加物のジエステルについて．安積敬嗣，坂口文彦，飯田昭平，井本稔)，高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, 10, № 96, 167—174 (япон.)

При нагревании (150—160°, 20 час.) 1 моля малеинового ангидрида (I) с 1,8 моля α-пинена получают аддукт (II), выход 81,9%, т. кип. 168—180°/3 *мм*. Омылением II с последующей этерификацией синтезируют соответствующие диэтил-, дибутил-, дициклогексил-, дитетрагидрофурил- и дилауриловые эфиры. Аналогичным образом из I и легкого камфарного масла получают аддукт, который переводят в такие же диэфиры. Эти эфиры были использованы как пластификаторы для поливинилхлорида. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 57996. Г. С.

61625. Синтез болеутоляющих препаратов. VI. Производные камфана. Т а к а х а с и, Х о р и, С у д з у к и (除痛剤の合成．第6報 カンファン誘導體について．高橋酉蔵，堀幹夫，鈴木安司)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1377—1379 (япон.; рез. англ.)

Из 3-аминокамфоры (I) при действии галоидангидридов α-галоидкислот (ГГ): $ClCH_2COCl$, $CH_3CHBrCOBr$, $C_2H_5CHBrCOBr$ получают соответствующие α-галоидацильные производные I (ГА), которые при обработке $(CH_3)_2NH$ и $(C_2H_5)_2NH$ дают диалкиламиноациламинопроизводные I (ДИ). Из *d*-борнеола (II) аналогичным путем получают эфиры α-галоидкислот (ЭГ) и эфиры α-диалкиламинокислот (ЭД). Обработка I $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (III) приводит к образованию 3β-диэтиламиноэтиламинокамфоры (IV). Из Na-алкоголята II при действии $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (V) и III получают соответствующие β-диалкиламиноэтил-*d*-борниловые эфиры (VI и VII). Р-р 1 моля I в C_6H_6 и 1,2 моля пиридина обрабатывают 1,1 моля ГГ и оставляют на 3 часа. Получают следующие ГА: $(C_{10}H_{15}O)NHCOCHRR'$ (указаны R, R′, выход в *г* на 2 *г* I, т. пл. (из эф.)): H, Cl, 1,9, 51°; CH_3, Br, 2,5, 126°; C_2H_5, Br, 2,6, 137°. Эти же в-ва получают при действии 2 молей ГГ на 1 моль I и 3 молей MgO. К р-ру 1 моля II в $CHCl_3$ добавляют 1,2 моля ГГ и оставляют на 6 час., получают ЭГ, $C_{10}H_{17}OCOCHRR'$ (указаны R, R′, выход в *г* на 10 *г* II, т. кип. в°C/*мм*): H, Cl, 6,5, 137/19; CH_3, Br, 8,5, 148/18; C_2H_5, Br, 9.5, 104/0,3. Нагревают р-р 1 моля ГА в C_6H_6 с 2—3 молями $(CH_3)_2NH$ или $(C_2H_5)_2NH$ при ~100°, получают ДИ, $C_{10}H_{15}ONHCOCH(R)N(R')_2$ (указаны R, R′, кол-во исходного в-ва в *г*, время нагревания в час, выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*): H, CH_3, 2,5, 6, 1, 128/0,03; пикрат, т. пл. 154°; H, C_2H_5, 4,2, 6, 2,5, 126/0,03; CH_3, CH_3, 3, 4, 1,2, 128/0,04; CH_3, C_2H_5, 3, 3, 1,8, 146/0,035; C_2H_5, CH_3, 3, 3,1, 1, 140°/0,03, т. пл. 88°; C_2H_5, C_2H_5, 3, 1, 145/0,03. Из ЭГ аналогично получают ЭД, $C_{10}H_{17}OCOCH(R)N(R')_2$, приведены те же данные, что и для ДИ: H, CH_3, 3, 6, 1,7, 104/0,6; хлоргидрат, т. пл. 228°; H, C_2H_5, 3, 3, 2,1, 122/0,5; CH_3, CH_3, 3, 3, 1,8, 80/0,03: CH_3, C_2H_5, 2, 3, 0,5, 92/0,03, C_2H_5, CH_3, 4, 3, 2,5, 99,5/0,025; C_2H_5, C_2H_5, 4, 3, 0,3, 104/0,03. Нагревают 4 *г* I с 4 *г* III в $C_6H_5CH_3$ 5 час. при 150°, получают 4 *г* IV, т. кип. 120°/0,03 *мм*. Нагревают 4,6 *г* Na-алкоголята II и 3,1 *г* V, 6 час. в C_6H_6 при 100°, получают VI, т. кип. 81°/0,5 *мм*, а из 4 *г* Na-алкоголята II и 3 *г* III аналогично получают 0,2 *г* VII, т. кип. 125°/0,9 *мм*. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 25605. Н. Ш.

61626. Изучение составных частей *Carpesium abrotanoides*. III. Химическая структура карпезиалактона 2. К а р и ё н э, Н а й т о (ヤブタバコ成分の研究．第3報．カルペシアラクトンの構造．その2．刈米達夫，内藤俊一)，藥學誌雜，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 39—43 (япон.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. J. Pharmac. Soc. Japan, 1949, 69, 317) изучался карпезиалактон (I) $C_{15}H_{20}O_3$. I гидрируется в присутствии PtO_2 в спирте, образуя дигидрокарпезиалактон (II), т. кип. 205—107°/5 *мм*, $[\alpha]^{18}D+1,63°$ (*c* 2,95; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 191° (из ацетона). Восстановление 5 *г* I посредством $LiAlH_4$ (эф., кипячение, 5 час.) приводит к карпезиатриолу $C_{15}H_{28}O_3$ (III), выход 2 *г*, т. кип. 195°/5 *мм*; триацетат ($(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa, кипячение 3 часа), т. кип. 175°/5 *мм*, $[\alpha]^{18}D-0,52°$ (*c* 1,93; сп.). Озонолиз I в $CHCl_3$ не приводит к образованию летучих соединений. Окисление I посредством $KMnO_4$ в щел. среде дало CH_3COOH. I дает р-цию на метилкетоны. На основании вышеуказанных данных и изучения УФ-спектров I и II и ИК-спектров I, II, 2,4-динитрофенилгидразона II, III, триацетата III и 3,4,5-триметилциклопентен-2-она-1 (IV) (приведены кривые спектров) I придана структура (Ia) или (Iб). 19 *г* этилового эфира α-метил-α,β-диацетомасляной к-ты нагревают при 120° (8 час.) с 500 *мл* 10%-ного KOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 1 *г* IV, т. кип. 80°/17 *мм*; семикарбазон, т. пл. 209° (из сп.). Л. Я.

61627. Изучение составных частей *Carpesium abrotanoides*. IV. Химическая структура карпезиалактона 3. Н а й т о (ヤブタバコ成分の研究．第4報 カルペシアラクトンの構造．その3．内藤俊一)，藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 93—97 (япон.; рез. англ.)

С целью окончательного выяснения структуры карпезиалактона (I) (смотри предыдущий реферат, формула Ia) произведено дальнейшее изучение продуктов превращения I. При действии на дигидрокарпезиалактон (II) этилмеркаптана в присутствии $ZnCl_2$ и Na_2SO_4 (20°, 5 дней) образуется диэтилдитиоацеталь II (III). При кипячении 4 *г* III в 500 *мл* CH_3OH со 100 *г* скелетного Ni в течение 17 час. получено 2,4 *г* дезоксидигидрокарпезиалактона (IV), т. кип. 160—162°/4 *мм*. Омыление IV (кипячение с 2,5%-ным NaOH, 4 часа) приводит к оксикислоте, окисление которой посредством CrO_3 в пиридине (15—20°, в течение 12 час.) дает дезоксидигидрокетокарпезовую к-ту (V), метиловый эфир (CH_2N_2, эф.), т. кип. 165°/5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, желтое масло. V не дает бензилиденового производного, не реагирует с *n*-нитрозодиметиланилином (VI), дает отрицательную р-цию Легаля. К кипящей смеси 5 *г* II, 3 *г* VI в 25 *мл* спирта прибавляют 1,1 *мл* 33%-ного NaOH, кипятят 25 мин., на следующий

день добавляют 33 *мл* конц. H_2SO_4 в 217 *мл* воды, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 2 *г* дигидрокетокарпезиалактона (**VII**), т. кип. 195°/4 *мм*. На основании вышеизложенных превращений и свойств производных **I** и в соответствии с изучением ИК-спектров (приведены кривые **IV**, **V**, метилового эфира **V**, **VII**, метилового эфира тетрагидрокетоалантовой к-ты и 2,4-динитрофенилгидразона тетрагидроалантовой к-ты)для **I** подтверждена принятая структура. 2 *г* лактона тетрагидроалантовой к-ты окисляют посредством CrO_3 в пиридине, получают 1,1 *г* тетрагидрокетоалантовой к-ты; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204° (из сп.). Л. Я.

61628. Синтезы урсодезоксихолевой кислоты. Канадзава, Симадзаки, Сато, Хосино (ウルソデスオキシコール酸の合成に關する研究．金澤定一，島崎昭夫，佐藤徹雄，星野敏雄），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 297—301 (япон.)

Р-р 25.2 *г* метилового эфира 3α, 7α-диацетокси-12-кетохолановой к-ты в 250 *г* диэтиленгликоля, 25 *мл* 80%-ного гидразингидрата и 25 *г* NaOH нагревают при 135—138° с одновременной отгонкой 1 час, затем 2 часа при 195—200°, нагревают до 220°, охлаждают до 190° и добавляют 10 *г* гидразингидрата. Получают хенодезоксихолевую к-ту (**I**), выход 97%, т. пл. 142—143° (из этилацетата), $[\alpha]^{19}D$ +16,61 (из хлф.). К р-ру 15 *г* **I** в 75 *мл* пиридина добавляют 11 *г* безводн. янтарной к-ты и нагревают при 98—99° 2 часа, получают 3α-сукцинокси-7 α-оксихолановую к-ту (**II**), выход 97%, т. пл. 211° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}D$ +30,6 (в диоксане), с CH_2N_2 дает метиловый эфир (**III**), выход 98,5%, т. пл. 89—90°, $[\alpha]^{23}D$ +28,32 (в сп.). Р-р 4,9 *г* **II** в 40 *мл* CH_3COOH, 1,7 *г* CrO_3 и 15 *мл* воды оставляют на 3 часа при 15—20°, получают 3-α-сукцинокси-7-кетохолановую к-ту (**IV**), выход 96%, т. пл. 241—243° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ + 1,48° (в диоксане); метиловый эфир (**V**), т. пл. 154—155°, $[\alpha]^{24}D$ +4,65° (в диоксане), получается также окислением **III**. Кипятят 2 часа 10 *г* **IV** (или **V**) в 100 *мл* 10%-ного спирт. р-ра NaOH, получают 3α-окси-7-кетохолановую к-ту (**VI**), т. пл. 201—201,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —30,9° (в сп.). Окисляют 2,1 *г* **I** в 100 *мл* CH_3COOH р-ром 1,5 *г* K_2CrO_4, 20 *г* CH_3COOK в 10 *мл* воды при 10—15°, затем добавляют 200 *мл* воды, получают **VI**, выход 2 *г*. К р-ру 3,5 *г* **I** в 100 *мл* ацетона и 35 *мл* воды добавляют при 15—20° 1,97 *г* N-бромсукцинимида, получают **VI**, выход 3,4 *г*. Этерифицируют **VI** CH_3OH, H_2SO_4, получают метиловый эфир (**VII**), т. пл. 103—104° (из петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —27,2° (в сп.). Восстановлением 8 *г* **VI** в 160 *мл* *н*-C_3H_7OH 16 *г* Na получают урсодезоксихолевую к-ту (**VIII**), выход 96%, т. пл. 196—197° (из сп.), $[\alpha]^{27}D$ +53,20° (в сп.). При восстановлении в CH_3OH выход **VIII** 52%, в спирте 92%, в *изо*-C_3H_7OH 87%, *н*-C_4H_9OH 95%. При нагревании **VIII** с 95%-ной HCOOH получают диформилурсодезоксихолевую к-ту, т. пл. 167—168°, $[\alpha]^{13}D$ + 56,57 (из сп.). Добавляют 1 *г* **VI** к р-ру C_2H_5ONa в 100 *мл* спирта (из 3 *г* Na), гидрируют над 0,3 *г* PtO_2 6 час и выделяют (через Ba-соли) 0,4 *г* **VI** и 0,5 *г* **I**. Нагревают 4,05 *г* **VII** с 6 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 6,12 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 60 *мл* $C_6H_5CH_3$ 6 час. с отгонкой ацетона, получают **VIII**, выход 25,5%. Восстановление **VII** с $NaBH_4$ в спирте при 20° с последующим омылением приводит к **I**, выход 96,5%. Восстановлением 3,7-дикетохолановой к-ты Na в *н*-C_4H_9OH получают **VIII**, выход 40%. Н. Ш.

61629. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XXII. Структура дитерпенов видов *Vouacapoua*. Кинг, Годсон, Кинг (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXII. The structure of diterpenes from *Vouacapoua* species. King F. E., Godson D. H., King T. J.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1117—1125 (англ.)

Из древесины *Vouacapoua macropetala* (**I**) и *V. americana* (**II**) выделен метиловый эфир вуакапеновой к-ты $C_{21}H_{30}O_3$ (**III**). (См. Spoeestra Recueil. trav. chim., 1930, **49**, 226). Выход **III** из **I** 2,5%. В **I** найдено также 1,6% ацетата вуакапенола $C_{22}H_{32}O_3$ (**IV**). Структура вуакапеновой к-ты (**V**) установлена превращением **III** через вуакапенол (**VI**) и вуакапеналь (**VII**) в додекагидро-1,1,8,12-тетраметилфуран-(2′, 3′-6,7)-фенантрен (**VIII**), идентичный в-ву, полученному из метилового эфира (**IX**) винатикоевой к-ты (**IXa**). Поэтому **V** и **IXa** являются $C_{(1)}$ эпимерами, сравнение разностей M_D показывают, что в **V** COOH-группа и ангулярная CH_3-группа *цис*-ориентированы. Экстракцией 2,8 *кг* древесины **I** кипящим петр. эфиром (48 час.) выделено 32,5 *г* **III**, т. пл. 103—104° (из CH_3OH и ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$+101°(*c* 1,5). При перегонке остатка, не растворимого в петр. эфире (140 *г*), получают 8 *г* **III** и 9 *г* **IV**, т. пл. 114—115°, $[\alpha]D$+63°. Омыление **IV** (KOH в этиленгликоле, кипячение 1,5 часа) приводит к **VI**, выход 1,4%, т. пл. 130—131° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]$ D+71° (*c* 1,8). Из маточного р-ра, при подкислении получают 1,8% **V**, т. пл. 227—230° (из сп.), $[\alpha]$ D+108° (*c* 2,5); Na-соль **V**, т. пл. 340°(из воды); бензоат V, т. пл. 143—145° (из сп.). Р-р 5 *г* **III** восстанавливают 0,4 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл*

III R = CH_3, R′ = $COOCH_3$; **V** R = CH_3, R′ = COOH; **VI** R = CH_3, R′ = CH_2OH; **VII** R = CH_3, R′ = CHO; **IX** R = $COOCH_3$, R′ = CH_3; **XI** R = CH_3, R′ = $COOCH_3$; **XII** R = CH_3, R′=$COOCH_3$; **XIII** R = CH_3, R′ = $COOCH_3$, R″ = CH_2COOH; **XIV** R = CH_2OH, R′ = CH_3; **XV** R = CH_2OH, R′ = CH_3; **XVI** R = CH_3, R′ = COOH; **XVII** R = CH_3, R′ = CH_2OH; **XVIII** R = CH_3, R′ = CH_2OH; **XXI** R = CH_3, R′ = CON $(CH_3)_2$; **XXII** R = CHO, R′ = CH_3; **XXIII** R = COOH, R′ = CH_3, R″ = COOH.

эфира (кипячение 45 мин.) до **VI**, выход 80%; *n*-толуолсульфонат, т. пл. 151° (из ацетона CH_3OH); метансульфонат т. пл. 164—165° (из CH_3OH). 4,5 *кг* **II** экстрагируют аналогично **I**; р-ритель отгоняют, из остатка перегонкой с паром получают 45 *г* масла, т. кип. 118—135°/12 *мм*, образующего при действии HCl в эфире при —20° и —10°, дигидрохлорид кадинена. При нагревании вышекипящей фракции масла с Se (200—260°) получают кадалин, пикрат, т. пл. 115—116°. Из фракции нелетучей с водяным паром выделяют 60 *г*, **III**. Из маточных р-ров от **III** выделяют **V**, выход 4,6 *г*. Окисление 5 *г* **III** в 50 *мл* $CHCl_3$ мононадфталевой к-той (**X**) в 100 *мл* эфира (50 час., 0°) приводит к лактону (**XI**), выход 4,2 *г*, т. пл. 212—214° (разл., из водн. CH_3OH и этилацетата-петр. эф.). При нагревании до 230—240° (15 мин.) **XI** переходит в ангидридопроизводное (**XII**), т. пл. 197—198° (из CH_3OH). При озонировании 7 *г* **III** в 70 *мл* этилацетата при —10° выделяют метиловый эфир 6,1′-карбоксиэтил-5-карбоксиметилдекагидро-1,10-диметил-1-нафтойной к-ты (**XIII**), выход 70%, т. пл. 193—194° (из этилацетата-петр. эф.); триметиловый эфир, т. кип. 190—210° (т-ра бани) /0,075 *мм*, т. пл.

63—64° (из петр. эф.). 3 *г* **XIII** и 6 *г* Se нагревают 20 час. при 300—310° и затем 4 часа при 330—350°; после обработки получают 1,2,8-триметилфенантрен, т. кип. 140—145° (т-ра бани)/0,2 *мм*, т. пл. 144—145° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 167—168°; тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 191—192°. Аналогично, 5 *г* **III** и 10 *г* Se (330—350°, 48 час.) дают 2-этил-1,8-диметилфенантрен, т. пл. 114—115° (из сп.); ТНБ, т. пл. 167—168°, и 2-этил-1,8-диметилфенантрол-3, т. пл. 168—169° (разл., из CH_3COOH, затем из петр. эф.); ТНБ, т. пл. 185—186°. Винатикол (**XIV**) получен аналогично **VI** при восстановлении 5 *г* **IX** с $LiAlH_4$; выход 4 *г*, т. пл. 133° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D+92°$ (*c* 1,33); ацетат, т. пл. 81—82° (из CH_3OH); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 90—91°; метансульфонат, т. пл. 117—118°. При действии 12 *г* **X** на 10 *г* **XIV** в 250 *мл* эфира (8 дней при 0°, затем 2—3 дня при 20°) выделяют лактон (**XV**), выход 9 *г*, т. пл. 242—244° (разл., из CH_3OH). 2 *г* **XV**, при нагревании (10 мин., 240°) дают 1,7 *г* ангидролактона (**XVI**), т. пл. 180—181° (из CH_3OH). При аналогичном окислении 10 *г* **VI** получают лактон (**XVII**), т. пл. 240—242° (разл., из CH_3OH), после застывания, т. пл. 280—282°, образующий при нагревании (230°, 15 мин.) ангидролактон (**XVIII**), т. пл. 282—284° (из циклогексанона). 6 *г* **XV** нагревают до 240°, добавляют 12 *г* $KHSO_4$, нагревают 30 мин. при 230—240°, продукт р-ции ($C_{20}H_{26}O_2$, т. кип. 180—190°/0,1 *мм*) дегидрируют с Se(40 час. при 330—350°), превращают в ТНБ и хроматографируют на Al_2O_3; петр. эфиром вымывают 10 *мг* 8-этил-1,2-диметилфенантрена (**XIX**), т. пл. 107—108° (из сп.); ТНБ, т. пл. 169—170° (из сп.). Аналогично **XIX** получен из **XVII**. При р-ции 2,3 *г* **V** в 40 *мл* эфира с 1 *г* $SOCl_2$ и 0,2 *мл* пиридина (5 час., 20°); продукт р-ции (**XX**) при гидрировании с $Pd/BaSO_4$ в кипящем ксилоле (50 час.) дает аморфное в-во, не имеющее свойств альдегида. Р-р **XX** (из 2 *г* **V**) в 20 *мл* 25%-ного диметиламина и 20 *мл* спирта выдерживают 30 мин. при 20° и получают N,N-диметиламид **V** (**XXI**), т. пл. 122—123° (из CH_3OH). Р-р 0,2 *г* $LiAlH_4$ 10 *мл* эфира добавляют к 0,6 *г* **XXI** в 5 *мл* тетрагидрофурана; через 20 час. смесь обрабатывают и выделяют 0,1 *г* **VI** и 0,3 *г* N-содержащего в-ва. 1 *г* **VI** окисляют 1 *г* CrO_3 в пиридине (20°, 1.5 часа) до **VII**, т. пл. 161—163° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 186—187° (из водн. сп.). Окисление 1 моля **VI** 2 молями *трет*-Al-бутилата и 10 молями *n*-бензохинона приводит к **VII** с выходом 10%. Аналогично из 2 *г* **XIV** получают винатикаль (**XXII**), т. пл. 131—133° (разл., из ацетона-CH_3OH); оксим, т. пл. 205° (из сп.). При восстановлении по Кижнеру 1,3 *г* **XXII** дают **VIII**, т. пл. 79° (из сп.); $[\alpha]D+84°$ (*c* 1,13). Аналогично **VIII** получают из **VII**. При действии на 20 *г* **IX** небольших порций смеси 225 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) с 75 *мл* дымящей HNO_3 (*d* 1,52) происходит бурная р-ция. Р-р осторожно нагревают до 50°, через 1,5 часа т-ру повышают до 100° и еще через 1 час до 130°. Жидкость упаривают в вакууме, остаток растворяют в 30 *мл* HNO_3(*d* 1,42), и оставляют для кристаллизации (10 дней). Получают к-ту $C_{17}H_{26}O_6$ (**XXIII**), т. пл. 220—222° (разл., из этилацетата-петр. эфира); триметиловый эфир, т. пл. 109—110° (из водн. сп.). Смешанная проба **XXIII** с диметилциклогексантрикарбоновой к-той, т. пл. 218—219° (Barton, Schmeidler, J. Chem. Soc., 1948, 1197), дала депрессию. Часть XXI см. РЖХим, 1956, 19409. А. Л.

61630. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XXIII. Выделение нового тритерпена (терминолевой кислоты) из *Terminalia ivorensis*. Кинг, Кинг, Росс (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXIII. The isolation of a new triterpene (terminolic acid) from *Terminalia ivorensis*. King F. E., King T. J., Ross J. M.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1333—1337 (англ.)

Последовательной экстракцией древесины *Terminalia ivorensis* (**I**) из Западной Африки петр. эфиром и спиртом выделены: β-ситостерин (**II**), новый тритерпентерминолевая к-та $C_{30}H_{48}O_6$ (**III**) (до 1,5%) и эллаговая к-та (**IV**). Установлено, что **III** является пентациклич. монокарбоновой к-той группы β-амирина и олеаноловой к-ты с 1 C=C- и 4 OH-группами (из них 2 смежные). При окислении SeO_2 тетраацетата метилового эфира **III** (**V**) он превращается в 11,13 (18)-диен (**VI**); при более жестких условиях **V** окисляется до 10, 13-диендиона-12,19 (**VII**). При окислении метилового эфира **III** (**VIII**) мононадфталевой к-той (**IX**) получают метиловый эфир 12, 13-оксидотерминолевой к-ты (**X**). 3,5 *кг* **I** экстрагируют (18 час) кипящим петр. эфиром, получают 0,3% вязкого масла, из которого выделяют 1 *г* **II**, т. пл. 136—137° (из CH_3OH), $[\alpha]D-34°$ (*c* 2,03); ацетат, т. пл. 124—125°, $[\alpha]D-38°$ (*c* 1,13); бензоат, т. пл. 145—146°; *n*-нитробензоат, т. пл. 181—182°. Последующей обработкой **I** (18 час.) кипящим эфиром извлекают аморфную **III**. Из остатка кипящим спиртом извлекают 19,5 *г* неочищ. **IV** (из пиридина). Из остатка (547 *г*), после полного удаления спирта, обработкой диоксаном (2 *мл/г*), выделяют еще **IV** (4,2 *г*/50 *г*) и тетраацетат **IV**, т. пл. 340—343° (из $(CH_3CO)_2O$); тетраметиловый эфир **IV**, т. пл. 343—344°. Аморфную **III** обрабатывают CH_3COOH при 70° (2 *мл/г*), фильтруют, фильтрат разбавляют водой, осадок сушат и ацетоном извлекают **III**, т. пл. 347° (из ацетона), $[\alpha]D+42°$ (*c* 0,11; в сп.). В дальнейшем опыты проведены без предварительной обработки петр. эфиром. Извлеченное из 7 *кг* **I** в-во растворяют в 700 *мл* кипящего CH_3OH, отфильтровывают, подщелачивают NaOH и отделяют Na-соль **IV**. Р-р разбавляют водой до 1,5 *л*, обрабатывают избытком NaOH, упаривают и выделяют Na-соль **III**, выход 20—60 *г*. Действием на суспензию **III** в CH_3OH эфирного р-ра CH_2N_2 или встряхиванием **III** или **V** с $(CH_3)_2SO_4$ и избытком 1%-ного р-ра NaOH в CH_3OH получают **VIII**, т. пл. 165—168° (из CH_3OH), $[\alpha]D+40°$ (*c* 0,78). Этиловый эфир **III**, т. пл. 164—165° (из сп.), $[\alpha]D+41°$ (*c* 1,06). *n*-Нитробензиловый эфир **III**, т. пл. 242° (из сп.). При р-ции 0,1 *г* **VIII** в 25 *мл* спирта с 0,363 моля $NaJO_4$ получают аморфное в-во. Ацетилирование **III** посредством $(CH_3CO)_2O-HClO_4$ приводит к тетраацетату **III** (очищен хроматографированием в петр. эф.-C_6H_6 (4 : 1) на Al_2O_3, вымывают C_6H_6), т. пл. 217° (из CH_3OH), $[\alpha]D-12,5°$ (*c* 0,36). При ацетилировании **VIII** с $(CH_3CO)_2O$-пиридином при 20° и последующем хроматографированием (в C_6H_6) на Al_2O_3 получают **V**, т. пл. ~187—189° (из CH_3OH). 0,5 *г* **V** и 0,5 *г* SeO_2 в CH_3COOH кипятят 24 часа; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и C_6H_6, вымывают **VI**. При дальнейшем вымывании эфиром выделяют 100 *мг* **VII**, $\lambda_{макс}$ 276 *мμ* (lg ε 11 300). Аналогично из 0,97 *г* **V** и 0,45 *г* SeO_2 в 50 *мл* CH_3COOH (кипячение 15 час.) получают продукт, УФ-спектр которого идентичен спектру дегидроолеаноловой к-ты. Смесь 2 *г* **III**, 8 *г* CH_3COONa в 90 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* 3%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH перемешивают 1 час; после обычной обработки выделяют бромлактон $C_{30}H_{47}O_6Br$ (**XI**), выход 1,6 *г*, т. пл. 232° (разл.), $[\alpha]D+32°$ (*c* 0,87), 2,3 *г* **XI** в 50 *мл* 3%-ного KOH в CH_3OH кипятят 1 час, разбавляют водой, получают 1,4 *г* неочищ. β-окиси (**XII**), т. пл. ~250° (из водн. CH_3OH). Р-р **XII** в 25 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают HCl (газом), р-ритель удаляют и выделяют метиловый эфир 12-кетодигидротерминолевой к-ты (**XIII**), выход 1,1 *г*, т. пл. ~200—205° и 317—321° (из CH_3OH), $[\alpha]D-45°$ (*c* 0,93); тетраацетат, т. пл. 284—285° (из CH_3OH), $[\alpha]D-39°$ (*c* 0,44). 0,985 *г* **VIII** в 20 *мл* эфира смешивают с 5 *мл* 0,5 н. эфирного р-ра **IX**, выдерживают 6 дней при 0—2°, встряхивают с водн. р-ром $NaHCO_3$, р-ритель удаляют и получают **X**, т. пл.

175°(из CH_3OH), [α]D +7,7° (c 0,92). Р-р 0,5 г X в 18 мл CH_3COOH обрабатывают 0,5 мл 10%-ной HCl, нагревают 8 час. при 100°. Гидролиз продукта р-ции кипячением (1,5 часа) с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH приводит к XIII. Смесь 1,1 г V в 20 мл эфира и 50 мл 0,3 н. VIII эфирного р-ра IX оставляют на 12 дней (0—2°); после обработки выделяют 1,1 г аморфного тетраацетата X. Восстановление XI проведено двумя методами: а) 0,8 г XI в CH_3COOH и 5 г Zn-пыли нагревают 2 часа при 100° и водой высаживают III, выход 0,56 г; б) 0,82 г XI в 40 мл спирта, 5 г 3%-ной амальгамы Na и несколько капель CH_3COOH кипятят 2 часа; р-р вливают в воду и подкислением осаждают III. 4,84 г XI в 125 мл CH_3COOH окисляют 6 г $(CH_3COO)_4Pb$ в 125 мл CH_3COOH; продукт р-ции $C_{30}H_{45}O_6Br$, т. пл. 216—217° (разл.), восстанавливают Zn-пылью в CH_3COOH (100°, 2 часа, в струе N_2). Из растворимой в NaOH фракции выделяют аморфное в-во, выход 0,5 г. А. Л.

61631. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XXIV. Сапонин — составная часть *Mimusops heckelii*. Кинг, Бейкер, Кинг (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXIV. A saponin constituent of makoré (*Mimusops heckelii*). King F. E., Baker J. A., King T. J.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1338—1342 (англ.)

Из спиртового экстракта древесины *Mimusops heckelii* (I) выделено 3% аморфного сапонина $C_{59}H_{93}O_{29}SNa \cdot 10H_2O$ (II). При кислом гидролизе II в водн. спирте выделены бассиковая к-та (III) (Heywood, Kon, Ware, J. Chem. Soc., 1939, 1124; 1940, 713), D(?)-глюкоза (IV), L-рамноза (V) и D-ксилоза (VI). Аналогичный гидролиз II в воде дал моноглюкозид III, $C_{34}H_{56}O_{10}$ (VII). В II найден SO_4 в виде эфира IV у $C_{(6)}$. 3 кг порошка ядровой древесины I экстрагируют кипящим эфиром (12 час.), а затем 8 л кипящего спирта; из спиртового экстракта выделяют (через 24 часа, 0°) неочищ. II (72 г). Его растворяют в горячей воде, осаждают таннин насыщ. р-ром $(CH_3COO)_2Pb$, следы таннина удаляют кипячением фильтрата с PbO, избыток Pb осадают PbS, прибавляют активированный уголь и фильтруют через инфузорную землю. После упаривания фильтрата досуха в вакууме остаток извлекают абс. CH_3OH и получают чистый II, выход 34 г, т. пл. 180—220° (разл.; из сп.), в зависимости от быстроты нагревания легко растворим в воде, хуже в спирте. II не дает р-ции с р-ром Фелинга или аммиачным р-ром $AgNO_3$. Зола II содержала Na, Mg и SO_4. В природном II кислые функции нейтрализованы, это видно из pH р-ра и наличия Na и Mg в очищ. II. Сапониновая к-та (VIII) получена при осаждении р-ра II р-ром $(CH_3COO)PbOH$. 50 г II кипятят (12 час.) с 300 мл 2 н. H_2SO_4 в 50%-ном спирте, осадок промывают 50%-ным спиртом, растирают с абс. спиртом, получают III, выход 14%, т. пл. моногидрата 290° (разл.; из водн. CH_3COOH); т. пл. безводн. 320° (разл.; из водн. 2-этоксиэтанола), $[\alpha]_D$+79°(пиридин). Метиловый эфир III (IX) имеет т. пл. 212° (из водн. CH_3OH, $[\alpha]_D$ +56°(CH_3OH); изопропилиденовое производное (ИП) IX, т. пл. 206°; бромлактон III, т. пл. 220°(из водн. CH_3COOH). 5 г II кипятят с 25 мл 2 н. H_2SO_4 (5 час.), осадок сушат в эксикаторе, растворяют в 25 мл холодного спирта, фильтруют и упаривают (~20°) до 1/3 объема, выделяют 0,5 г VII, т. пл. 225° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$+40° (c 0,37; сп.); метиловый эфир, т. пл. 141—142° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ +45° (c 0,64; сп.). При нагревании VII с 4 н. H_2SO_4 (48 час., 100°, в запаянной трубке) получены только III и IV (идентифицирована хроматографией на бумаге). Кислые водно-спирт. р-ры после гидролиза II нейтрализуют $BaCO_3$, фильтрат упаривают в вакууме, остаток извлекают кипящим CH_3OH и спирт. р-р вновь упаривают. Распределительной хроматографией на бумаге (C_4H_9OH-вода, C_4H_9OH-сп.-вода; 4 : 1 : 5 и C_4H_9OH-CH_3COOH-вода; 4 : 1 : 5) идентифицированы IV, V и VI. Из пробы сиропа выделен моногидрат V, т. пл. 94°, $[\alpha]_D$ +8,3° (вода); бензоилгидразон, т. пл. 180°. При р-ции неочищ. смеси сахаров с C_6H_5CHO и HCl в CH_3OH выделен диметилацеталь ди-O-бензилиден-D-ксилозы, т. пл. 211°. Соотношение IV : V : VI определено как 1 : 2 : 2,1 (методика см. Flood, Hirst, Jones, J. Chem. Soc., 1948, 1679). Кипятят 1 час 1 г II с насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$, нейтрализуют H_2SO_4, фильтрат хроматографируют на бумаге и проявляют C_4H_9OH-сп.-водой (4 : 1 : 5); кроме IV, V и VI обнаружено пятно 3,6-ангидро-D (?)-глюкозы. Р-р 5 г II в 25 мл воды осаждают избытком насыщ. р-ра $(CH_3COO)PbOH$, Pb-соль II промывают, растворяют в разб. CH_3COOH и пропускают через ионообменную смолу (цеокарб 215), фильтрат упаривают при 30—40° (струей воздуха), затем в вакуум-эксикаторе, получают аморфный порошок VIII, легко растворимый в воде. Р-р 5 г VIII в 50 мл воды разделен диализом на 12 фракций, которые содержали 3,9 г твердого в-ва. При щел. гидролизе в каждой фракции найден SO_4; при кислотном гидролизе получены III, IV и VI. 5 г II в 10 мл воды метилируют при 70° прибавлением 28,5 г $(CH_3)_2SO_4$ и 25 г 30%-ного NaOH, продукт реакции трижды метилируют кипячением с CH_3J и Ag_2O (5, 15 и 48 час., первые два раза в CH_3OH). Получают 3,3 г аморфного в-ва, которое гидролизуют кипячением (4 часа) вначале с 50 мл 2 н. HCl в водн. CH_3OH (1 : 1), а затем с 15 мл 6 н. HCl в 35 мл CH_3OH (9 час.). После метилирования выделившегося аглюкона CH_2N_2 получают метиловый эфир O-метилбассиковой к-ты, $C_{32}H_{50}O_5$, выход 0,13 г, т. пл. 245—246° (из C_6H_6). А. Л.

61632. Химия экстрактивных веществ из древесины твердых пород. Часть XXV. (—)-Эпиафзелехин, новый представитель ряда катехина. Кинг, Кларк-Льюис, Форбс (The chemistry of extractives from hardwoods. Part XXV. (—)-Epiafzelechin, a new member of the catechin series. King F. E., Clark-Lewis J. W., Forbes W. F.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2948—2956 (англ.)

В эфирных экстрактах ядровой древесины видов *Afzelia* найдены: кемферол (I), (+)-дигидрокемферол (II) идентичный с катуранином и до 0,55% 3,5,7,4′-тетраоксифлавана $C_{15}H_{14}O_5$ (III), названного (—)-эпиафзелехином из-за сходства с (—)-эпикатехином (IV). Установлена *цис*-конфигурация для IV и III (H-атомы при $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ в *цис*-положении). В горячей воде I не растворим, из фильтрата выделен II, из остатка р-ра —III. В трещине древесины найдено скопление β-рамнозида I—афзелина с примесью II и III. Из III получены: тетраацетат (V), треметиловый эфир $C_{18}H_{20}O_5$(VI), его ацетат $C_{20}H_{22}O_6$ (VII) и толуол-*n*-сульфонат $C_{25}H_{26}O_7S$ (VIII). Структура III доказана каталитич. гидрированием 5,7,4′-триметилпеларгонидинхлорида (IX, тригидрат) до (±)-VI (см. часть XXIV пред. реф.). III, т. пл. 243—246° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]_D^{19}$ —58,9° (c 3; сп.). V, т. пл. 126—127° (из водн. CH_3COOH). Из III действием $(CH_3)_2SO_4+K_2CO_3$ в ацетоне получен VI, выход 76%, т. пл. 110° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —67,4° (c 2; сп.). VII, т. пл. 133° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}$—72,8° (c 2; хлф.). При действии $KMnO_4$ на VI выход *n*-анисовой к-ты 21%. VIII, выход 65%, т. пл. 165° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ —8,7° (c 3; хлф.). 0,5154 г VIII и 20 мл безводн. N_2H_4 нагреты (40 мин., 132°), выход 5,7,4′-триметоксифлавена-2 $C_{18}H_{18}O_4$ (X) 55%, т. пл. 129—130° (из сп.). Из р-ра 0,02 г X и сухого HCl (газ) в 10 мл $CHCl_3$+ +10 мл C_6H_6 через 7 дней (~20°) получен пентагидрат

триметилового эфира апигенидина $C_{18}H_{17}O_4Cl \cdot 5H_2O$ (XI), т. пл. 159—160° (разл.; из 4 н. HCl). При гидрировании X в лед. CH_3COOH с Pt-чернью (~20°, 760 *мм*) образуется (±)-5,7,4'-триметоксифлаван $C_{18}H_{20}O_4$ (XII), т. пл. 107—108° (из петр. эф.). При аналогичном гидрировании XI в спирте выход XII 50%. 1 *г* тригидрата IX в 50 *мл* спирта гидрирован с 0,5 *г* Pt-черни (4 часа, ~20°, 760 *мм*), получен (±)-*цис*-5,7,4'-триметоксифлаванол-3 $C_{18}H_{20}O_5$ (XIII), выход 17%, т. пл. 105° (из бзл.-петр. эф., затем из водн. CH_3OH). Смешанная проба с VI не дала депрессии т-ры плавления, ИК- (в CCl_4) и УФ-спектры XIII и VI одинаковы. Ацетат XIII, т. пл. 123° (из водн. CH_3OH); смешанная проба с VII не показала депрессии т-ры плавления; их ИК-спектры (в CCl_4) тождественны. Из р-ра 2-окси-4,6-диметоксибензальдегида и ω-ацетокси-4-метоксиацетофенона в смеси этилацетата и спирта после насыщения HCl (газом) при 0° через 17 дней выделено 38% черного дигидрата IX $C_{18}H_{17}O_5Cl \cdot 2H_2O \cdot 0,5HCl$, т. разл. 213—215°; при его кристаллизации из спирта+конц. HCl (к-та) образуется оранжевый тригидрат IX $C_{18}H_{17}O_5Cl \cdot 2,5H_2O \cdot 0,5HCl$, т. разл. 213°, а при кристаллизации из 5%-ной HCl (к-ты) — моногидрат IX $C_{18}H_{17}O_5Cl \cdot H_2O$, т. разл. 197°. Перхлорат IX $C_{18}H_{17}O_9Cl$, т. разл. 222—225°. При хроматографировании на бумаге в нисходящем токе с р-рителями: А *н*-бутанол-CH_3COOH-вода (5 : 1 : 4) и Б *м*-крезол-CH_3COOH-вода (50 : 2 : 48) значения R_f (соответственно для А и Б): III, 0,73—0,74 и 0,40—0,43; афзелин, 0,82 и 0,58—0,59; I, 0,83 и 0,54—0,55; II, 0,87 и 0,72—0,73; XI, 0,88 (полоса, для А). Приведены данные УФ-спекторов I, II, III, VI, IX, X, XI и XII. А. Л.

61633. Исследование желчных кислот. Сообщение II. Приготовление гиодезоксихолевой кислоты из свиной желчи. Корбеллини, Натансон, Черри (Ricerche sugli acidi biliari. Nota II. Preparazione dell'acido yodesossicolico dalla bile suina. Corbellini Arnaldo, Nathansohn Giangiacomo, Cerri Oreste), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 11, 1487—1493 (итал.)

Предложен улучшенный метод выделения гиодезоксихолевой к-ты (I) из свиной желчи, позволяющей получать 15 *г* I на 1 *л* желчи, и улучшенный метод получения метилового эфира I (II) этерификацией в присутствии ионообменной смолы. 50 *л* свежей свиной желчи (использоание желчи, хранившейся при 0—5°, или консервированной 10% NaCl, приводит к снижению выхода I) фильтруют и в течение 4 час. вводят 10 *л* холодного насыщ. р-ра NaCl при энергичном перемешивании, через 24 часа (0—5°) Na-соль связанной I отделяют, центрифугируют, промывают 10—12 *л* насыщ. HCl и вновь центрифугируют. Na-соль извлекают на холоду дважды по 12 *л* спирта (по 2 часа), к экстрактам прибавляют 24 *л* 20%-ного KOH и нагревают 8 час. при 180—190° (давл. 8—10 *ат*), декантируют, фильтруют, упаривают до т-ры паров 90°, осадок перемешивают с 25—30 *л* воды до растворения, подкисляют 10%-ной HCl при 5—10°, через 24 часа I отделяют центрифугированием, сушат при 60—70°, измельчают, сушат 10час. при 80—90°, кипятят с 5 *л* этилацетата до растворения смол, осадок I кипятяткратковременно с 3200 *мл* этилацетата, затем смешивают с 2—3% активированного угля и экстрагируют в сокслете ацетоном (1 : 8), получают 751 *г* I, т. пл. 196°. 30 *г* I в 350 *мл* абс. CH_3OH кипятят 4 часа с 10 *г* амберлита IR-120, фильтруют, выпаривают досуха, остаток извлекают эфиром, эфирный экстракт промывают содовым р-ром (из которого выделяют 8,4 *г* I), удаляют эфир, получают 23,1 *г* II, т. пл. 123° (из бзл.), содержит 1/2 молекулы C_6H_6, при 100° теряет кристаллизационный C_6H_6 и имеет т. пл. 112—114°. Собщение I см. РЖХим, 1956, 43294. Л. Я.

61634. Желчные кислоты и стероиды. Сообщение 24. Получение Δ^5-3β-оксихоленовой кислоты из гиодезоксихолевой кислоты и синтез соответствующих кислот, меченных C^{14} в положении 24. Бергстрём, Пэабо (Preparation of 3β-hydroxychol-5-enic acid from hyodesoxycholic acid and corresponding 24-^{14}C-labelled acids. Bile acids and steroids 24. Bergström Sune, Pääbo Karin), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 699—701 (англ.)

С целью изучения процессов обмена синтезирована 24-C^{14}-Δ^5-3β-оксихоленовая к-та (I) из гиодезоксихолевой к-ты (II). Установлено, что р-ция диметансульфоната метилового эфира II (III) с CH_3COOAg сопровождается обращением конфигурации при C_6 и приводит к метиловому эфиру 3β-ацетокси-Δ^5-холеновой к-ты (IV), наряду с которым образуется продукт, содержащий сопряженную систему двойных связей. Поскольку известно, что Δ^5-3α-стероиды в этих условиях не претерпевают Вальденовского обращения, авторы считают, что промежуточным продуктом превращения III в IV является 3-ацетат 6-метансульфоната метилового эфира 3β, 6α-диоксихолановой к-ты. Ацетилированием 10 *г* II ($(CH_3CO)_2O$, пиридин 100°, 1 час) получают диацетат II, выход 10,5 *г*, т. пл. 95—98°. Р-р последнего в спирте нейтрализуют NaOH, добавляют 246 *мл* 0,1 *М* р-ра $AgNO_3$ и получают 12,1 *г* Ag-соли, которая при обработке 200 *мл* C_2H_5Br, 3,5 *г* CH_3COOAg и 2,6 *мл* Br_2 (кипячение) и хроматографирования продукта р-ции на Al_2O_3 дает 3α, 6α-диацетоксинорхоланилбромид (V), выход 3,2 *г*, т. пл. 141—142° (из петр. эф.). Смесь 200 *мг* V, 9,5 *мг* $KC^{14}N$ (1 *мкюри* и 44,5 *г* KOH в 5 *мл* 80%-ного водн. спирта выдерживают в запаянной ампуле 48 час. при 95°, после чего смесь подвергают гидролизу (25 *мл* 10%-ного р-ра KOH во 80%-ном спирте, 140°, 7 час. в автоклаве). После обработки и хроматографирования на силикагеле выделяют метиловый эфир 24-C^{14}-гиодезоксихолевой к-ты (VI), выход 40 *мг*, т. пл. 75°. К р-ру VI в 1 *мл* пиридина добавляют при 0° 0,15 *мл* CH_3SO_2Cl, смесь выдерживают 24 часа при 20° и выделяют 92 *мг* III-24-C^{14}. Р-р 100 *мг* последнего и 100 *мг* CH_3COOAg в 3 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, промывают водн. Na_2CO_3 и водой, сушат, упаривают досуха и хроматографированием остатка на Al_2O_3 выделяют I, т. пл. 154—155° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). Л. Б.

61635. Бромирование и окисление А/В-*цис* и *транс*-3-кетостероидов и 3-декалонов. Дрейдинг (The bromination and oxidation of A/B *cis*-and *trans*-3-ketosteroids and 3-decalones. Dreiding Andre S.), Chemistry and Industry, 1954, № 46, 1419—1420 (англ.)

В то время, как у А/В-*транс*-3-кетостероидов $C_{(2)}$ более реакционноспособен, чем $C_{(4)}$, и у их А/В-*цис*-изомеров положение 4 более реакционноспособно, чем положение 2, *цис*- и *транс*-3 декалоны (I) и 10-метил-декалоны (II) бромируются и окисляются в первую очередь при $C_{(2)}$. Различия в поведении 3-кетостероидов и I могут быть объяснены, если предположить, что циклогексановые системы с тригональным С-атомом (—CR=R) в аксиальном положении обладают меньшей энергией, чем их аналоги с тетрагональным С-ато-

мом(—CR_3) в том же положении. Эффект гиперконьюгации способствует енолизации **I**, **II** и A/B-*транс*-3-кетостероидов по направлению к $C_{(2)}$. У A/B-*цис*-3-кетостероидов стерич. факторы способствуют енолизации по направлению к $C(_4)$, так как только в этом случае образуется тригональный C-атом в аксиальном положении. *Цис*-**I** и *цис*-**II** могут существовать в виде двух конформаций (**Iа** и **Iб**), причем стерич. факторы способствуют енолизации по направлению к $C_{(4)}$ только в случае **Iа**. Поэтому *цис*-**I** и *цис*-**II** при бромировании и окислении могут реагировать как в положении 2, так и 4, причем термодинамич. факторы должны способствовать р-циям при $C_{(2)}$. Показано, что выводы Тейлора (РЖХим, 1955, 9579) о преимущественной енолизации **I** в направлении $C_{(2)}$ и о большей устойчивости *цис*-Δ^3-окталина (**III**) по сравнению с его Δ^2 -изомером не состоятельны, так как Тейлор применил свои два метода конформационного анализа не к одной, а к двум различным моделям **III** (**IIIа** и **IIIб**). Л. Б.

61636. Исследование полосы поглощения в ИК-области вблизи 6 μ, обусловленной группой —O—C==CH—. Розенкранц, Гут (Deutung einer Infrarot-Absorptionsbande in der Gegend von 6 μ, verursacht durch eine —O—C=Ch-Cruppe. Rosenkrantz Harris, Gut Marcel), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 5, 1000—1003 (нем.)

Измерены положение (в μ) и относительная интенсивность (в скобках) ИК-полос поглощения в ряде енол-лактонов: 5-окси-3,5-секо-4-норхолестен-(5)-3-лактон-(3,5) 5,99 (0,67), 5-окси-3,5-секо-4-норэтиохолен-(5)-метиловый эфир-3-лактон- (3,5) 6,01 (0,67), 5-окси-17-бензокси-3,5-секо-4-норандростен-(5)-3-лактон-(3,5) 6,01 (0,45), 5-окси-17-ацетокси-3,5-секо-4-норандростен - (5)-3-лактон-(3,5) 5,99 (0,45), 5-окси-20-кето-3,5-секо-4-норпрегнен-(5)-лактон-(3,5) 5,98 (0,56), 5,17-диокси-11,20-дикето-21-ацетокси-3,5-секо-4-норпрегнен-(5) - 3-лактон-(3,5) 6,07 (0,35), Δ^2-ангеликовый лактон 6,01 (0,67), изопропенилацетат 6,01 (0,67), холестанон-енолацетат 5,91 (0,30), 5-окси-20-ацетокси-3,5-секо-4-норпрегнадиен-(5,17(20))-3-лактон-(3,5) 5,93(0,35). Большинство спектров соединений измерено в р-ре CS_2. Интенсивность полосы поглощения лактон- или ацетат-карбонила принята за единицу. Интенсивность полос сравнивается с интенсивностью полос кетонов, которые в большинстве случаев имеют в спектре интенсивную полосу поглощения при 6 μ. Относительная интенсивность Δ^5-соединений (Jones R. N., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 86) меньше, чем 0,2, что указывает на значительные изменения в интенсивности полос, обычно приписываемой изолированной двойной связи. Интенсивная полоса поглощения при 6 μ указывает на присутствие группы —O—C=CH—в исследованных соединениях. Х. Р.

61637. Исследования в области стероидов. Часть LXVII. Инфракрасное поглощение дизамещенных *цис*-этиленовых центров. Хенбест, Микинс, Вуд (Studies in the steroid group. Part LXVII. Infra-red absorption of disubstituted cisethylenic centres. Henbest H. B., Meakins G. D., Wood Geoffrey W.), J. Chem. Soc., 1954, March, 800—805 (англ.)

Получены спектры поглощения в области 650—3000 *см*$^{-1}$ дизамещенных стероидов с двойными *цис*-связями. Приведены колебательные частоты для соединений Δ^1: холестен-1, холестен-1-ол-3β и 3β-ацетоксихолестен-1; Δ^2 : холестен-2; Δ^3 : холестен-3; Δ^6 : холестен-6-ол-3β, 3β-ацетоксихолестен-6,3β-ацетоксихолестен-6-ол-5α,3β-ацетоксиэргоста-6,22-диен-5α,8α-диол; Δ^{11} : метил-3-α-гидроксихол-11-енат, метил-3α-ацетоксихол-11-енат, 3α,24-дигидроксихолен-11, 3α,24-диацетоксихолен-11, метил-3α,9α-эпоксихол-11-енат, 3β-ацетокси-5α,22α-спиростен-11, холестадиен-2,6; эпидиоксиды: 2α,5α-эпидиоксихолестен-3, 5α,8α-эпидиоксиэргоста-6,22-диенол-3β, 3β-ацетокси-5α,8α-эпидиоксиэргостадиен-6, 22, 3β-ацетокси-5α,8α-эпидиоксиэргоста-6,9 (11),22-триен; стероиды без *цис*-связей: холестан, холестанол-3β, 3β-ацетоксихолестан, 3β-ацетокси-5α,8α-эпидиоксиэргоста-22-ен; а также циклопентен, циклогексен, 3,3-диметилциклогексен, циклогексенол-3, *цис*-*n*-ментен-2-диол-1,4, аскаридол и ациклич. *цис*-олефины. В исследованных соединениях частота вал. кол. C-C расположена у 1600—1700 *см*$^{-1}$, внеплоскостные деформационные колебания групп C — H — у 650—1000 *см*$^{-1}$ (в ациклич. *цис*-олефинах у 700 *см*$^{-1}$), среды которых выделяются интенсивные полосы у 790—850 *см*$^{-1}$, и вал. кол. олефиновых групп C — H у 3000—3050 *см*$^{-1}$. Авторы считают, что по полосам поглощения в области 650—800 *см*$^{-1}$ можно определять присутствие *цис*-связей в 6-членных кольцах, что подкрепляется ссылкой на модельные в-ва. Часть LXVI см. РЖХим, 1956, 16197. Е. П.

61638. Исследования в области стероидов. Часть LXVIII. Эпидиокиси, полученные из лумистерина и родственных соединений. Блейдон (Studies in the steroid group. Part LXVIII. Epidioxides derived from lumisterol and related compounds. Bladon Peter), J. Chem. Soc., 1955, July, 2176—2190 (англ.)

Фотохимическая р-ция ацетата (**I**) лумистерина (**II**) с кислородом в кипящем спирте приводит к ацетату дегидролумистерина (**III**), ацетату (**IV**) β-эпипероксидолумистерина (**IVа**), ацетату α-эпипероксидодегидролумистерина (**V**), β-пероксидоизомеру **V** (**VI**) и к ацетату (**VII**) $\Delta^{5,8(9)20}$-лумистатриенол-3β-она-7 (**VIII**). При проведении аналогичной р-ции при 20° выделены **III**, **IV** и **VII**. Фотохим. окисление **III** при 20° или в кипящем спирте приводит к **V** и **VI**. Под влиянием Zn в CH_3COOH в присутствии $AgNO_3$ **VII** подвергается диенонфенольной перегруппировке, образуя $\Delta^{5,7,9,22}$-2-(или 3)-ацетоксиантраэргостатетраенол-7 (**IX**), гидрирование которого приводит к $\Delta^{5,7,9}$-2-(или 3-)-ацетоксиантраэргостатриену (**X**). Строение **X** доказано его встречным синтезом из диацетата $\Delta^{5,8(9)}$-эргостадиендиол-3β, 11α-она-7 (**XI**), дающего с Zn и небольшим кол-вом CH_3COOH в присутствии следов $AgNO_3$ ацетат $\Delta^{5,8(9)}$-эргостадиенол-3β-она-7 (**XII**), а в присутствии большего кол-ва $AgNO_3$ образующего **X**. При проведении гидролиза **VII** в жестких условиях происходит дегидратация с образованием $\Delta^{3,5,8(9),22}$-лумистатетраенона-7 (**XIII**). При щел. гидролизе **IV** переходит в $\Delta^{4,6,22}$-лумистатриенол-8β-он-3 (**XIV**), дегидратирующийся под влиянием минер. к-т (с *транс*-отщеплением элементов воды) в $\Delta^{4,6,8(14),22}$-лумистатетраенон-3 (**XV**), который может быть получен также непосредственно из **II** действием *n*-бензохинона и *трет*-бутилата Al. Дегидратация **XIV**

при кипячении с CH_3COOH в пиридине также идет с *транс*-отщеплением воды, но приводит к $\Delta^{4,6,8(9)22}$-лумистатетраенону-3 (**XVI**). Авторы объясняют образование **XIV** тем, что в щел. среде **IV**, отщепляя протон, дает анион, перегруппирующийся через $\Delta^{6,22}$-3,5β-пероксидолумистадиенол-8β (**XVII**) в $\Delta^{4,22}$-лумистадиендиол-5β,8β-он-3 (**XVIII**), дегидратация которого приводит к **XIV**. Аналогичную перегруппировку удается осуществить с **VI**, превращающимся в щел. среде в неустойчивый $\Delta^{4,6,9(11),22}$-лумистатетраенол-8β-он-3 (**XIX**), который со следами к-т дает $\Delta^{4,6,8(14)9(11),22}$-лумистапентаенон-3 (**XX**). **V** в отличие от **VI** омыляется в щел. среде нормально с образованием свободного спирта (**XXI**), что можно рассматривать как подтверждение α-ориентации пероксидного мостика в **V**. Гидрирование **IV** с PtO_2 приводит к 3-ацетату (**XXII**) лумистантриола-3β,5β,8β (**XXIIa**), дегидратирующемуся в жестких условиях с плохим выходом до 3-ацетата Δ^7-лумистендиола-3β,5β (**XXIII**). При кипячении с CH_3COOH в ацетоне и при обработке $POCl_3$ в пиридине или HCl в спирте **XXII** не изменяется. При неполном гидрировании **V** (3 моля H_2) с PtO_2 образуется 3-ацетат $\Delta^{9(11)}$-лумистентриола-3β, 5α, 8α, дегидратирующийся легко (в отличие от **XXII**) до 3-ацетата (**XXIV**) $\Delta^{7,9(11)}$-лумистадиендиола-3β, 5α (**XXIVa**). С 4 молями H_2 **V** дает 3-ацетат (**XXV**) Δ^7-9β (?)-лумистендиола-3β, 5α (**XXVa**). Конфигурация полученных соединений подтверждена сравнением их молекулярного вращения с вращением соответствующих аналогов ряда эргостерина. Щел. гидролизом 3,5-динитробензоата **II** (т. пл. 139—142°) получают **II**, т. пл. 116—118°, [α] *D* + 187°, (*c* 1,3), + 187° (*c* 0,85; в ацетоне), образующий при ацетилировании (пиридин, $(CH_3CO)_2O$ **I**, т. пл. 100,5—102°, [α] *D* + 131° (*c* 0,93). Через р-р 20 *г* **I** и 4 *мл* пиридина в 1250 *мл* спирта, содержащего эозин (0,5 *г*), пропускают при освещении (300 *вт*) ток O_2 в течение 16 час. со скоростью 8—11 *л/час*. Р-р упаривают, остаток обрабатывают теплым CH_3OH и полученное твердое в-во в CH_2Cl_2-эфирном р-ре обесцвечивают Al_2O_3. Хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают последовательно петр. эф. C_6H_6, эф. и CH_3OH) выделяют **III**, т. пл. 141—144° (из этилацетата), [α] *D* + 229° (*c* 0,72); **VI**, выход 108 *мг*, т. пл. 178—180° (из ацетона), [α] *D* — 10,4° (*c* 0,49); **IV**, выход 1948 *мг*, т. пл. 156—159° (из ацетона), [α] *D* + + 46,3° (*c* 0,62) (при продолжительном нагревании при 160° переходит в модификацию с т. пл. 169—172°), и **VII**, выход 197 *мг*, т. пл. 179—182° (из *изо*-$C_2H_7)_3O$), [α] *D* — 93,8° (*c* 0,82). В тех же условиях **III** дает **VI** и **V**, т. пл. 164—166° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D* + 76,7° (*c* 0,43). При проведении той же р-ции в аналогичных условиях при 20° в течение 24 час. (4—6 *л* O_2 в 1 час., освещение 40-*вт* флуоресцентной лампой дневного света) из 5 *г* **I** получают **III**, выход 420 *мг*, **VI**, выход 1835 *мг*; **VII**, выход 377 *мг* и **IVa**, т. пл. 142—144° (из CH_3OH), [α] *D* + 72,7° (*c* 0,73). Аналогично 1,5 *г* **III** дают 427 *мг* **V**. Из маточных р-ров после щел. гидролиза выделяют **XXI**, выход 28 *мг*, т. пл. 155—157° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D* + 70,1° (*c* 0,525), и **XX**, выход 40 *мг*, т. пл. 142—145°, [α] *D* — 279° (*c* 0,5). Кипятят 2,5 часа р-р 500 *мг* **IV** и 1 *г* KOH в 20 *мл* спирта и 5 *мл* воды; после экстракции эфиром и хроматографировании на Al_2O_3 смесями C_6H_6-эфир (от 9 : 1 до 1 : 1) вымывают **XIV**, т. пл. 125—130° и 142—145° (после возгонки при 170—190°/10^{-4} *мм*), [α] *D* — 377° (*c* 0,45), — 354° (*c* 0,38; в CH_3OH). **XIV** не ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. От смеси 5 *г* **II**, 10 *г* бензохинона и 60 *мл* толуола отгоняют толуол до полного обезвоживания, добавляют р-р *трет*-бутилата Al (10 *г*) в толуоле (50 *мл*) и кипятят 50 мин. После обработки и двукратного хроматографирования на Al_2O_3 выделяют **XV**, выход 5%, т. пл. 86—88° (из CH_3OH), [α] *D* — 767° (*c* 0,505), — 740° (*c* 0,53; в CH_3OH). **XV** синтезируют также окислением 37 *мг* **XIV** в 3 *мл* CH_3OH 2 каплями 60%-ной водн. $HClO_4$ (20°, 1 час); 2,4-динитрофенилгидразон **XV**, т. пл. 264—265° (спекание при 200°). Кипятят (2 часа в атмосфере CO_2) смесь 110 *мг* **XIV**, 4 *мл* пиридина и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$; после обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают **XVI**, выход 90 *мг*, т. пл. 134—137° (из ацетона), [α] *D* — 822° (*c* 0,415). 600 *мг* **IV** гидрируют с 100 *мг* PtO_2 в 50 *мл* этилацетата; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, выделяют **XXII**, выход 468 *мг*, т. пл. 173—175° (из ацетона), [α] *D* + 89,5° (*c* 0,415). В одном из опытов из 300 *мг* **IV** наряду с **XXII** получен также и **XXIII**, выход 96 *мг*. Гидролиз **XXII** (KOH в 80%-ном водн. сп., кипячение 2,5 часа) приводит к **XXIIa**, т. пл. 215—221° (с возгонкой; из CH_3OH), [α] *D* + 97° (*c* 0,65). При нагревании 300 *мг* **XXII** с лед. CH_3COOH (100°, 2 часа) и хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6) получают **XXIII**, выход 36 *мг*, т. пл. 138—141° (из CH_3OH), [α] *D* + 30,4° (*c* 0,74°). 70 *мг* **V** гидрируют с 50 *мг* PtO_2 в 12,5 *мл* этилацетата до поглощения 3 молей H_2; р-р продукта р-ции в 1 *мл* CH_3OH обрабатывают 2 каплями конц. HCl (60°, 2 мин.). После обработки выделяют **XXIV**, т. пл. 155—158° (из водн. CH_3OH), [α] *D* + 71,7° (*c* 0,58), образует при омылении **XXIVa**, т. пл. 255—263° (разл.; из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α] *D* + 101° (*c* 0,3; в пиридине). 300 *мг* **V** гидрируют исчерпывающе со 100 *мг* PtO_2 в 25 *мл* этилацетата до **XXV**, выход 37 *мг*, т. пл. 147—148,5° (из CH_3OH), [α] *D* — 40,3° (*c* 0,72), гидролиз которого (кипячение 45 мин. с KOH в смеси вода-CH_3OH-диоксан) приводит к **XXVa**, т. пл. 231—237° (из тетрагидрофурана-CH_3OH), [α] *D* + 33,6° (*c* 0,53; в пиридине). Кипятят 2 часа р-р 93 *мг* **VI** и 0,5 *г* KOH в 10 *мл* спирта и 2,5 *мл* воды и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3; смесью C_6H_6-эфир (9 : 1) вымывают неочищ. **XIX**, превращающийся при дегидратации (2 капли 60%-ной водн. $HClO_4$ в CH_3OH) в **XX**, выход 46 *мг*. 220 **VII** дают при гидролизе (1 *г* KOH, 1 *мл* воды, 5 *мл* сп., 20°, 12 час.) 206 *мг* **VIII**, т. пл. 233—237° (разл.; из ацетона), [α] *D* — 93,0° (*c* 0,71). Маточный р-р кипятят 2,5 часа с 1 *г* KOH в 5 *мл* спирта и 1 *мл* воды; после обработки и фильтрования продукта р-ции (в C_6H_6-р-ре) через Al_2O_3 получают **XIII**, т. пл. 172—174° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D* + 83,6° (*c* 0,495). **XIII** выделяют также при гидролизе маточных р-ров от **VII** и **IV**. Кипятят 1 час 100 *мг* **VII**, 1 *г* Zn-пыли и 100 *мг* $AgNO_3$ в 5 *мл* CH_3COOH; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, выделяют **IX**, т. пл. 215—218° (из ацетона), [α] *D* — 38° (*c* 0,39). Аналогично, но в присутствии следов $AgNO_3$, 500 *мг* **XI** дают **XII**, т. пл. 185—186° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D* — 40,7° (*c* 0,935). В тех же условиях, но в присутствии 230 *мг* $AgNO_3$, 200 *мг* **XII** превращают в **X**, выход 32 *мг*, т. пл. 210—215°, [α] *D* — 31,5° (*c* 0,385), образующийся также при гидрировании **XI** с PtO_2 в этилацетате. [α] *D* определены в $CHCl_3$ при 18—25°, исключения оговорены. Приведены данные ИК-(или УФ)-спектров для **I**, **II**, **IVa**, **VII—X**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XIX**, **XXI—XXV**, **XXIIa** и **XXIVa**. Л. Б.

61639. Исследования в области стероидов. Часть LXIX. Бромирование 11-кето-5α-стероидов. Хенбест, Джонс, Уогленд, Ригли (Studies in the steroid series. Part LXIX. Bromination 11-oxo-5α-steroids. Henbest H. B., Jones E. R. H., Wagland A. A., Wrigley T. J.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2477—2479 (англ.)

При бромировании ацетата эргостанон-11-ола-3β (**I**) образуется 9α-бромпроизводное **I** (**II**). Обработка **II** $NaBH_4$ с последующим ацетилированием приводит к **I**. Однако при действии $LiAlH_4$ на **II** получают смесь ацетата 9β,11β-эпоксиэргостанола-3β (**III**) (50%) и 3-

ацетата эргостандиола-3β,11β (IV) (30%). III синтезируют также при дегидробромировании 3-ацетата 9α-бромэргостандиола-3β,11β (V) с помощью *трет*-бутилата K. Взаимодействием II с коллидином или $AgNO_3$ в пиридине приготовляют ацетат Δ^8-эргостенона-11 (VI), что доказывает положение Br-атома во II. 2,8 *г* I бромируют (40°) в токе N_2 в CH_3COOH, содержащей следы HBr (к-ты), получают 3,05 *г* II, т. пл. 161—163° (испр.; из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D + 128°$ (хлф.). 1,13 *г* ацетата Δ^9-эргостенола-3β бромируют (0°, 4 часа) в смеси эфир-ацетон, содержащей немного воды и $HClO_4$ с помощью N-бромсукцинимида, получают 1 *г* V, т. пл. 159—162° (испр.; из водн. ацетона), $[\alpha]_D + 28°$ (хлф.). 1 *г* II обрабатывают $NaBH_4$ (60°, 12 час.) в CH_3OH, продукт ацетилируют и хроматографируют на Al_2O_3, получают 0,4 *г* I, т. пл. 138—139° (испр.), $[\alpha]_D + 34°$ (хлф.), и 60 *мг* IV, т. пл. 133—134° (испр.; из CH_3OH), $[\alpha]_D + 28°$ (хлф.). 376 *мг* II кипятят (1 час) с $LiAlH_4$ в эфире. Аналогичной обработкой выделяют 150 *мг* III, т. пл. 114—115° (испр.; из ацетона-CH_3OH) $[\alpha]_D + 28°$ (хлф.), и 80 *мг* IV. 0,225 *г* V обрабатывают (50°, 15 мин.) *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH, после ацетилирования получают 0,12 *г* III. 0,5 *г* II кипятят (2 часа) в токе N_2 с 25 *мл* коллидина, получают 0,3 *г* VI, т. пл. 135—137° (испр.; из CH_3OH), $[\alpha]_D + 116°$ (хлф.). Приведены спектральные характеристики II, V и VI.

Г. С.

61640. Исследования в области стероидов. Часть LXX. Реакции при C_{11} у 9β-стероидов. Крошоу, Хенбест, Джонс, Уогленд (Studies in the steroid group. Part LXX. Reactions at $C_{(11)}$ in 9β-steroides. Crawshaw A., Henbest H. B., Jones E. R. H., Wagland A. A.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3420—3426 (англ.)

Восстановление 3β-ацетокси-9β-эргостанона-11 (I) $LiAlH_4$ или Li и CH_3OH в жидком NH_3 ведет к 9β-эргостандиолу-3β, 11α (II); восстановление I Na в спирте сопровождается частичной эпимеризацией при $C_{(9)}$. Попытка получения эпимерного $C_{(11)}$ спирта гидрированием I в кислой среде осталось безуспешной, образуется только II. Реакционная способность OH-группы при $C_{(11)}$ в соединениях 9β-ряда является промежуточной между реакционными способностями 11α-и 11β OH-группы 9α-ряда: II при 20° дает 3β-ацетокси-9β-эргостанол-11α (III), а при 100° превращается в 3β, 11α-диацетокси-9β-эргостан (IV). Дегидратация III смесью $POCl_3$ и C_5H_5N ведет к Δ^9-3ρ-ацетоксиэргостену (V); однако, это не является достаточным доказательством α-конфигурации OH-группы при $C_{(11)}$ во II, так как эпимер при $C_{(11)}$ этого диола не получен, а из 11α- и 11β-спирта в ряду 9α образуется один и тот же продукт. При обработке III CH_3COOH и HCl (к-той) также образуется V, что указывает на диаксиальное расположение отщепляющихся OH и H, так как имеется указание (РЖХим, 1955, 5703), что в данных условиях аксиальные 11β-спирты в 9α-ряду дегидратируются, а 11α-спирты ацетилируются. С другой стороны, аксиальная конфигурация кажется маловероятной, ввиду того, что карбинол образуется при восстановлении смесью металл-спирт. IV при термич. разложении дает смесь диена и Δ^{11}-3β-ацетокси-9β-эргостена (VI). Для сравнения проведено термич. разложение 3β,11β-диацетоксиэргостана (VII) и 3β, 11α-диацетоксиэргостана (VIII); при этом получаются соответственно Δ^{11}-3β-ацетоксиэргостан (IX) и Δ^9-3β-ацетоксиэргостен (X). Структуры VI и IX подтверждаются сильным поглощением в области 700—800 $см^{-1}$ в УФ-спектре и дальнейшими р-циями. На основании этих фактов авторы приписывают OH-группе в II, стоящей при $C_{(11)}$, α-конфигурацию. Факт неизменного образования Δ^9-олефинов из стероидов, окисленных при $C_{(11)}$, говорит за большую устойчивость первых, чем Δ^{11}-олефинов; это можно частично объяснить тем, что Δ^9-связь лежит по другую сторону плоскости от *транс*-сочленения колец *C* и *Д*. Гидрирование VI и IX ведет к 3β-ацетокси-9β-эргостану (XI) и 3β-ацетоксиэргостану (XII). XI щел. гидролизом превращен в 9β-эргостанол-3β (XIII), который при окислении дает 9β-эргостанон-3 (XIV). Получение XIV исключает возможность образования IX отщеплением в кольце *A*. Всегда Δ^{11}-олефины загрязнены небольшими кол-вами Δ^9-изомеров и, наоборот, относительные кол-ва изомеров устанавливается интенсивностью частот связей C—H в ИК-спектре. Авторы считают, что предпочтительное отщепление от $C_{(11)}$ происходит за счет пространственного сжатия в этой части молекулы. При восстановлении $\Delta^{7,22}$-3β-ацетокси-9β-эргостадиенона-11 (XV) $LiAlH_4$ образуется $\Delta^{7,22}$-9β-эргостадиендиол-3β, 11α (XVI), который при ацетилировании дает $\Delta^{7,22}$-3β-ацетокси-9β-эргостадиенол-11α (XVII) и $\Delta^{7,22}$ 3β, 11α-диацетокси-9β-эргостадиен (XVIII). XVII при обработке $POCl_3$ в пиридине превращается в $\Delta^{7,9,22}$ 3β-ацетоксиэргостатриен (XIX); XIX так же образуется при дегидратации $\Delta^{7,22}$ 3β-ацетоксиэргостадиенола-11β (XX). Рассмотрение моделей насыщ. 9β-стероидов показывает, что в трех возможных конформациях (XXIa,б и в) кольца *B* или *C* могут иметь форму ванны. Все три конформации могут легко превращаться друг в друга. Восстановление 11-кетона $LAlH_4$ и каталитич. гидрирование с β-области молекулы может включать конформацию XXIв, где ангулярная метильная группа не сильно затрудняет β-приближение, а кольцо A препятствует α-приближению; образующаяся 11α-OH-группа является экваториальной в соответствии с образованием при восстановлении смесью металл-спирт. Легкая дегидратация, катализируемая к-тами, может иметь место при нормальном диаксиальном отщеплении из конформаций XXIa или XXIб. Смесь 1 *г* I, 250 *мл* сухого эфира и 250 *мг* $LiAlH_4$ кипятят 1 час, после обычной обработки получают II, т. пл. 201—205° (из CH_3OH); $[\alpha] D + 45°$. Смесь II, $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N оставляют на 12 час. при 20°, получают III, т. пл. 143,5—144,5° (из CH_3NO_2), $[\alpha] D + 25°$; при нагревании смеси II $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N 6 час. при 100° получают IV, т. пл. 94—95° (из водн. CH_3OH), $[\alpha] D - 1,5°$. К смеси 500 *мг* I, 20 *мл* эфира, 6 *мл* CH_3OH и 150 *мл* жидкого NH_3 при перемешивании прибавляют в течение 15 мин. 500 *мг* Li, еще через 15 мин. прибавляют 1 *г* NH_4Cl, экстрагируют эфиром, ацетилируют при 20°, хроматографируют на дезактивированной Al_2O_3, получают 400 *мг* III; III гидролизуют и хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью C_6H_6-эфир (4:1), получают I. 1,5 *г* I гидрируют в 400 *мл* CH_3COOH над 500 *мг* Pt (из PtO_2) 4 часа при 50° и $P_{H_2} = 75\ ат$, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают 1,5 *л* смеси бензин-C_6H_6 (1 : 1), получают 1,2 *г* I; вымывают смесью эфир-CH_3OH (100 : 1), получают 300 *мг* III. Р-р 500 *мг* I в 50 *мл* CH_3COOH, содержащий 2 капли HCl (к-ты), встряхивают 30 мин. в атмосфере H_2, хроматографируют, получают 270 *мг* XII, т. пл. 143—147°, $[\alpha] D + 9°$. Смесь 150 *мг* 3β-ацетоксиэргостанола-11β, 10 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* конц. HCl кипятят 30 мин., экстрагируют эфиром, получают Δ^9-3β-ацетоксиэргостен, т. пл.

129—130° (из CH_3OH), [α] $D+15°$; в аналогичных условиях из эргостандиола-3β, 11α получают 3β, 11α-диацетоксиэргостан, т. пл. 114—117°. Р-р 280 *мг* **III** и 2 *мл* конц. HCl в 20 *мл* CH_3COOH кипятят 30 мин., получают 200 *мг* **V**, т. пл. 126—129° (из CH_3OH), [α] $D+15°$. Смесь 0,75 *мл* $POCl_3$, 150 *мг* **III** и 4 *мл* C_5H_5N оставляют на 12 час., экстрагируют эфиром, получают 100 *мг* **V**, т. пл. 131—132° (из CH_3OH), [α] $D+18°$. 500 *мг* **VII** нагревают 2 часа при 280—300° и 200 *мм*, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают 250 *мг* бензина получают 40 *мг* диена, т. пл. 84—91° (из CH_3OH): вымывают 500 *мл* смеси бензина-C_6H_6 (1 : 1), получают 150 *мг* **IX**, т. пл. 129—132° (из ацетона), [α] $D+25°$; **IX** гидрируют в CH_3COOH над Pt (из PtO_2), получают **XII**. 3β-ацетоксиэргостанон-11 восстанавливают $LiAlH_4$, получают эргостандиол-3β, 11β, т. пл. 175—176° (из ацетона), [α] $D+28°$; при гидролизе **VII** спирт. КОН при 20° получают 11β-ацетоксиэргостанол-3β, т. пл. 140—141° (из CH_3OH), [α] $D+46°$; последний окисляют хромовой к-той в ацетоне, получают 11β-ацетоксиэргостанон-3, т. пл. 136—138° (из ацетона), [α] $D+50°$. **VIII** подвергают пиролизу, как описано выше, хроматографируют, получают 30 *мг* диена и 130 *мг* смеси ацетоксиолефинов (т. пл. 120—122°), в которой содержится 70% **X**. Пиролиз **IV** проводят как описано для **VII**, получают 30 *мг* диена и 210 *мг* **VI**, т. пл. 114—116° (из CH_3OH), [α] $D-65°$; **VII** гидрируют в CH_3COOH над Pt (из PtO_2), получают **XI**, т. пл. 145—148° (из CH_3OH), [α] $D+48°$. **XIII**, т. пл. 147—148° (из ацетона) [α] $D+40°$. **XIII** окисляют хромовой к-той в ацетоне, получают **XIV**, т. пл. 150—151° (из смеси ацетон-CH_3OH), [α] $D+65°$; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223—226° (из смеси $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH). Смесь 3 *г* **XV**, 100 *мл* сухого эфира и 15 *мл* 0,5 *M* р-ра $LiAlH_4$ кипятят 1 час, получают **XVI**, который ацетилируют (20°, 22 часа, 24 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 60 *мл* C_5H_5N), хроматографируют на дезактивированной Al_2O_3, вымывают 400 *мл* бензина, получают в-во с т. пл. 167—173°; вымывают еще 1250 *мл* бензина, получают 800 *мг* **XVIII**, т. пл. 151—153° (из CH_3OH), [α] $D-139°$; вымывают смесью C_6H_6-эфир (9 : 1), получают 1,6 *г* **XVII**, т. пл. 169—173° (из CH_3OH), [α] $D-114°$. **XVII** нагревают с $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N 6 час. при 100°, получают **XVIII**. **XVII** гидрируют в CH_3COOH над Pt (из PtO_2), получают 3β-ацетокси-9β-эргостанол-11α, т. пл. 139—142°, [α] $D+23°$. **XVII** обрабатывают $POCl_3$ в C_5H_5N 12 час. при 20°, получают **XIX**, т. пл. 172—175°, [α] $D+35°$. Смесь 320 *мг* $\Delta^{7,22}$ 3β-ацетоксиэргостадиенона-11, 2,5 *мл* 0,4 *M* р-ра $LiAlH_4$, 5 *мл* эфира и 1 *мл* диоксана кипятят 1 час, после обычной обработки получают $\Delta^{7,22}$-эргостадиендиол-3β, 11β, который ацетилируют 12 час. при 20°, получают 210 *мг* **XX**, т. пл. 168—172° (из смеси CH_3OH-CH_3NO_2), [α] $D-21°$. Смесь 100 *мг* **XX**, 0,5 *мл* $POCl_3$ и 3 *мл* C_5H_5N оставляют при 20°, получают **XIX**. Г. Ш.

61641. О стероидах. XVI. Получение и доказательство конфигурации обоих стереоизоморфных 3β, 16-диоксиандростанов. Файкош, Шорм (On steroids. XVI. Preparation of the two stereoisomeric androstan-3β, 16-diols and proof of their configurations. Fajkoš J., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 6, 1464—1472 (англ.; рез. русс.) См. РЖХим, 1956, 19357.

61642. Исследования стероидов. XXV. 19-кетопрогестерон и 19-кето-11-дезоксикортикостерон. Барбер, Эренштейн (Investigations on steroids. XXV. 19-oxorprogesterone and 19-oxo-11-desoxycorticosterone. Barber G. Winston, Ehrenstein Maximilian), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1253—1259 (англ.)

Синтез 19-оксипрогестерона (**I**) и 19-окси-11-дезоксикортикостерона (**II**), описанный ранее (см. сообщение XXIV, РЖХим, 1956, 9916) продлен теперь до получения 19-кетопрогестерона (**III**) и 19-кето-11-дезоксикортикостерона (**IV**). С этой целью **I** и **II** в виде ацетата **II** (**IIa**) окислялись CrO_3. Строение **III** и **IV** вытекает как из строения **I** и **II**, так и доказывается превращением в 19-норсоединения. Все полученные продукты были подвергнуты биологич. испытаниям. Аналогичные превращения были осуществлены на этиловом эфире 19-окси-3-кетоэтиеновой к-ты (**V**).

I R = CH_3, R′ = CH_2OH; **II** R = CH_2OH, R′ = CH_2OH; **IIa** R = CH_2OCOCH_3, R′ = CH_2OH; **III** R = CH_3, R′ = CHO; **IV** R = CH_2OH, R′ = CHO; **V** R = OC_2H_5, R′ = CH_2OH; **VI** R = OC_2H_5, R′ = CHO.

Окислением 40 *мг* **V** с помощью CrO_3 в лед. CH_3COOH (2,5 часа, 20°) получают 23,3 *мг* **VI**, т. пл. 118—120° (из эф.-петр. эф.). другие методы окисления ($Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH, CrO_3 в пиридине и *трет*-C_4H_9OH) дают худшие выходы. Чистый **VI** имеет т. пл. 121°, [α]$^{22}D+$ +205°. При таком же окислении из 61 *мг* **I** получают 24,5 *мг* **III**, т. пл. 150—152° или 144—145 (из водн. CH_3OH), [α]^{23}D +259°, а из 49,8 *мг* **IIa** —32,6 *мг* ацетата **IV**, т. пл. 122° (из водн. CH_3OH), [α]^{22}D +237°. Омыление 221,8 *мг* последнего с $KHCO_3$ (18 час., 20°, N_2) приводит (кристаллизация и хроматографирование) к 94,8 *мг* **IV**, т. пл. 158—160° (из водн. CH_3OH), [α]^{21} D +239°. Обработкой 30 *мг* **III** р-ром КОН в водн. CH_3OH (18 час., 20°) и хроматографированием на SiO_2 получено 0,9 *мг* 19-норпрогестерона, т. пл. 130—134° (из водн. CH_3OH), и 11,4 *мг* **III**. Все [α] D определены в $CHCl_3$. Приведены спектральные характеристики полученных в-в. А. К.

61643. Стероидные циклические кетали. XV. 17, 21-окиси стероидов. Часть I. Получение. Аллен, Бернстейн, Хеллер, Литтелл (Steroidal cyclic ketals. XV. 17, 21-oxydo-steroids. Part I. Preparation. Allen William S., Bernstein Seymour, Heller Milton, Littell Ruddy), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4784—4788 (англ.)

При р-ции бисэтиленкеталя 11-эпигидрокортизона (**I**) с *n*-толуолсульфохлоридом (**II**) образуется 11α,21-ди-*n*-толуолсульфонат 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнентриол-11α,17α,21-диона-3,20 (**III**). **III** при кипячении с 5%-ным спирт. КОН превращается в в-во, которому приписано строение 3,20-бис этиленкеталя 17α,21-окиси Δ^5-прегненол-11α-диона-3,20 (**IV**). В пользу такого строения **IV** говорят следующие факты: сольволиз 11α-тозильной группы обычно протекает без вальденовского обращения; легкость ацетилирования OH-группы указывает на ее нахождение при $C_{(11)}$, при этом образуется 11-ацетат **IV** (**IVa**); структура **I** допускает образование

IV R = H, OH; **a** R = H, $OCOCH_3$; **б** R = H_2; **в** R = O; **г** R = OH, H;

VII R = H, OH; **a** R = H_2; **б** R = OH, H

только β-окисного кольца. Бисэтиленкеталь дезоксикортикостерона (**V**) в результате обработки *n*-толуолсульфохлоридом превращается в 21-*n*-толуолсульфонат 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегненол-21-диона-3,20 (**VI**);

последний при обработке спирт. KOH возвращается неизмененным; это указывает на сохранение конфигурации при $C_{(17)}$ при образовании окисного кольца. Кислый гидролиз **IV** ведет к 17α, 21-окиси Δ^4-прегненол-11α-диона-3,20 (**VII**). При действии **II** на **VII** последний возвращается в неизмененном виде. Бисэтиленкеталь в-ва S Рейхштейна (**Iа**) при действии **II** дает 21-*n*-толуолсульфонат 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (**IIIа**), который при действии спирт. KOH циклизуется в 3,20-бисэтиленкеталь 17α,20-окиси Δ^5-прегнендиона-3,20 (**IVб**); последний при кислом гидролизе превращается в 17α,21-окись Δ^4-прегнендиона-3,20 (**VIIа**). Взаимодействие бисэтиленкеталя кортизона (**Iб**) с **II** приводит к 21-*n*-толуолсульфонату 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнендиол-17α,21-триона-3,11,20 (**IIIб**); **IIIб** при действии спирт. KOH дает 3,20-бисэтиленкеталь 17α,21-окиси Δ^5-прегнентриона-3,11,20 (**IVв**); при кислом гидролизе **IVв** удаляется только кетальная группировка при $C_{(3)}$ и образуется 20-этиленкеталь 17α,21-окиси Δ^4-прегнентриона-3,11,20 (**VIII**). Бисэтиленкеталь гидрокортизона (**Iв**) при р-ции с **II** дает 21-*n*-толуолсульфонат 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнентриол-11α,17α,21-диона-3,20 (**IIIв**), при обработке которого спирт KOH образуется 3,20-бисэтиленкеталь 17α, 21-окиси Δ^5-прегненол-11β-диона-3,20 (**IVг**); последний также получается при обработке **IIIв** с $LiAlH_4$; кроме того **IVг** образуется при действии $LiAlH_4$ на **IVв**. Кислый гидролиз **IVг** ведет к 17α,21-окиси Δ^4-прегненол-11β-диона-3,20 (**VIIб**). **IVв** при обработке Li в NH_3 и спирте превращается в **IV**. ИК-спектры поглощения **VII**, **VIIа** и **VIIб** обнаруживают линии, характерные для напряженной карбонильной связи и напряженной C—O-связи. К р-ру 0,5 *г* **I** в C_5H_5N, охлажденному до 0°, прибавляют 0,5 *г* **II** (18 час., 20°), получают **III**, выход 69%, т. пл. 138—140° (разл., из эф.), $[\alpha]^{25}D - 31°$. Кипячение 1,6 *г* **III** в 5%-ном спирт. KOH (4 часа) приводит к **IV**, выход 69%, т. пл. 213—214° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D - 33°$. Ацетилированием 150 *мг* **IV** C_5H_5N и $(CH_3CO)_2O$ (40 час., 20°) получено 86 *мг* **IVа**, т. пл. 203—205° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D - 37°$. При кипячении 250 *мг* **IV** с метанольным р-ром 8,5%-ной H_2SO_4 (75 мин.) и подщелачивании $NaHCO_3$ получен **VII**, выход 39%, т. пл. 175—177° (из ацетона-петр. эф.); $[\alpha]^{25}D + 13°$; 3,20-*бис*-(2,4-динитрофенилгидразон), т. пл. 248—249° (разл., из хлф.- CH_3OH). Р-р 0,5 *г* **Iа** в C_5H_5N обрабатывают **II** (—5°, 24 часа), получают 500 *мг* **IIIа**, т. пл. 171,5—172° (разл., из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D - 28°$. Щелочным омылением (как при **III**) из **IIIа** получают **IVб**, выход 90%, т. пл. 212—214° (из ацетона-петр. эф.) $[\alpha]^{23}D - 40°$. При омылении 0,7 *г* **IVб** (аналогично **IV**) получен **VIIа**, выход 81%, т. пл. 224—226° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D + 92°$. Из 0,5 *г* **V**, C_5H_5N и **II** получают (аналогично **IIIа**) **VI**, выход 48%, т. пл. 184,5—187° (из ацетона-петр. эф. и из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 12°$. Из **Iб** также получают **IIIб**, т. пл. 175—178° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D + 10°$. Щелочным омылением **IIIб** получают **IVв**, выход 95%, т. пл, 184,5—187,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}_D \pm 0°$. Кислое омыление **IVв** (как для **IV**) дает **VIII**, выход 77%, т. пл. 247—250° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D + 198°$. Р-р 0,1 *г* **IVв** в 75%-ной CH_3COOH нагревают 20 мин. при 100°, прибавляют к насыщ. р-ру $NaHCO_3$, получают 0,055 *г* **VIII**; 3-(2,4-динитрофенилгидразон) **VIII**, т. пл. 293—294° (хроматографирование на Al_2O_3 (C_6H_6); из $CHCl_3$—CH_3OH); 3-семикарбазон **VIII**, т. пл. 269—271° (из ацетона — $CHCl_3$-петр. эф.). Из 0,62 *г* **Iв**, C_5H_5N и **II** получают (аналогично **IIIа**) **IIIв**, выход 78,5%, т. пл. 121—123° (из ацетона-CH_3OH). Из 0,23 *г* **IIIв** и 25%-ного спирт. KOH получают (аналогично **IVб**) **IVг**, выход 91%, т. пл. 252—255° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D \pm 0°$. Кипячение 0,25 *г* **IIIв** и $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и абс. эфире (3 часа) приводит к 0,055 *г* **IVг**. К р-ру 0,15 *г* **IVв** в безводн. эфире прибавляют по каплям р-р $LiAlH_4$ в эфире, кипятят 1 час и получают **IVг**, выход 60%. Кислым омылением **IVг** получают **VIIб**, выход 49%, т. пл. 198,5—201° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D + 69°$. К р-ру 150 *мг* **IVв** в диоксане, абс. спирте и жидком NH_3 добавляют (1 час) 0,3 *г* Li, получают **IV**, выход 91%. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ- и ИК-спектров для всех соединений. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 54568. Г. Ш.

61644. Стероидные циклические кетали. XVI. 16-оксистероиды. II. Приготовление 16-кето- и 16β-оксипрогестерона. Бернстейн, Хеллер, Столар (Steroidal cyclic ketals. XVI. 16-hydroxylated steroids. II. The preparation of 16-keto- and 16β-hydroxyprogesterone. Bernstein Seymour, Heller Milton, Stolar Stephen M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5327—5330 (англ.)

Показано, что при окислении 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегненол-16α-диона-3,20 (**I**) с CrO_3 образуется соответствующий 16-кетон (**II**), который при мягких условиях гидролиза дает Δ^4-прегнентрион-3,16,20 (**III**). Ацетилированием **III** получают 20-ацетат $\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиенол-20-дион-3,16 (**IV**), строение которого доказано УФ- и ИК-спектрами. Восстановлением **II** $LiAlH_4$ приготовляют 16β-изомер **I** (**V**), а гидролиз **V** приводит к Δ^4-прегненол-16β-диону-3,20 (**VI**). Структура **V** и **VI** подтверждена ИК-спектрами и сравнением мол. вращений. Ацетат **I** (**VII**) имеет т. пл. 249—251° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D - 80°$ (*c* 1,094; хлф.). Окислением 0,12 *г* **I** с CrO_3 в пиридине получают 50 *мг* **II**, т. пл. 211—215° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 154°$ (*c* 0,799; хлф.); оксим (**VIII**), т. пл. 266,5—267,5° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 127°$ (*c* 0,505; хлф.). Р-р 0,3 *г* **II** и 0,1 *г* $C_7H_7SO_3H \cdot H_2O$ в 50 *мл* ацетона оставляют на 16 час. при 20°, получают **III**, выход 76%, т. пл. 177,5—180° (из разб ацетона), $[\alpha]^{25}D + 102°$ (*c* 0,956; хлф.). Ацетилированием **III** с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (16 час., 20°) синтезируют **IV**, выход 13%, т. пл. 203—203,5° (из разб. ацетона), $[\alpha]^{24}D - 30$ (*c* 0,531; хлф.). Восстановление **III** $LiAlH_4$ приводит к **V**, выход 41%, т. пл. 223,5—226,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D - 27°$ (*c* 0,852; хлф.); ацетат (**IX**), т. пл. 260,5—261,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}_D \pm 0°$ (*c* 1,126; хлф.). Гидролизом **V** в CH_3OH 8%-ным р-ром H_2SO_4 получают **VI**, т. пл. 202—203° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D + 192°$ (*c* 1,91; хлф.); ацетат (**X**), т. пл. 202—203° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D + 103°$ (*c* 0,3; хлф.). Приведены данные ИК-спектров для **II**—**X** и УФ-спектров для **III**, **IV**, **VI** и **X**. Г. С.

61645. Стероидные циклические кетали. XVII. Синтез 6β-оксипрогестерона. Бернстейн, Аллен, Линден, Клемент (Steroidal cyclic ketals. XVII. The synthesis of 6β-hydroxyprogesterone. Bernstein Seymour, Allen William S., Linden Carl E., Clemente Jasper), J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, № 24, 6612—6613 (англ.)

При действии OsO_4 *бис*-этиленкеталь прогестерона (**I**) дает 3,20-*бис*-этиленкеталь прегнандиол-5,6β-диона-3,20 (**II**) гидролиз которого (90%-ная CH_3COOH) приводит к 6β-оксипрогестерону (**III**). Гидролиз **II** H_2SO_4 в CH_3OH сопровождается перегруппировкой с образованием аллопрегнантриона-3,6,20 (**IV**). Р-р 3 *г* **I** в 80 *мл* C_6H_6 и 2,5 *мл* пиридина обрабатывают 2 *г* OsO_4 (20°, 36 час.), осмиевый эфир разлагают р-ром $NaHSO_3$ и K_2CO_3 в водн. CH_3OH (20°, 4 часа), фильтруют, из фильтрата выделяют **II**, выход 49%, т. пл. 195—196° (из ацетона-петр. эф.). Из маточных р-ров хроматографированием на целите выделяют 2 неидентифи-

цированные фракции с т. пл. 162,5—170° и 125—127° (содержит, вероятно, кетон). Р-р 0,35 *г* **II** в 90%-ной CH_3COOH нагревают 2 часа на паровой бане, добавляют воду, нейтрализуют и отфильтровывают **III**, выход 65% (неочищ.), т. пл. 178,5—180,5°, [α] *D* +103° (*с* 1,095). Кипятят 2 часа р-р 0,5 *г* **II** в 30 мл CH_3OH, содержащем 8% (по объему) H_2SO_4, смесь выливают в воду и после нейтр-ции отфильтровывают **IV**, выход 67% (неочищ.) т. пл. 239,5—242° (из ацетона-петр. эф.). Л. Б.

61646. Терапевтические средства. XCI. Стероиды кортикоидного типа, включая альдестерон. Пранти (Current therapevtics XCI. Steroids of adrenal cortical type including aldosterone. Prunty F. T. G), Practitioner, 1955, **175**, № 1045, 89—95 (англ.)

Обзорная статья, посвященная применению кортикоидных гормонов и их аналогов в медицине. Содержит классификацию препаратов по их биохим. и медицинскому действию, обзор применения в заместительной и излечивающей терапии, а также описание свойств и лечебного применения альдостерона, 9 α-фторгидрокортизона, метакортандрацина (I) и метакортандролона (II). Библ. 18 назв. А. К.

61647. О стероидах и половых гормонах. Сообщение 205. О дальнейших перегруппировках в циклах *C* и *D* стероидов. Анликер, Рор, Хёйссер (Über Steroide und Sexualhormone. 205. Mitteilung. Über weitere Umlagerungen in den Ringen *C* und *D* der Steroide. Anliker R., Rohr O., Heusser H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1171—1177 (нем.)

Исследовано дезаминирование по Демьянову 12β-аминосапогенина с экваториальным расположением аминогруппы. При восстановлении оксима гекогенина (**I**) получают 3β-окси-12β-амино-22а, 5α-спиростан (**II**), из которого при диазотировании получают смесь $\Delta^{17a(18)}$-3β-окси-*C*-нор-*D*-гомо-22а,5α-спиростена (**III**) и $\Delta^{17(17a)}$-3β-окси-С-нор-D-гомо-22а,5α-спиростена (**IV**) (РЖХим, 1955, 40236; J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2693; РЖХим, 1954, 21708; 1955, 7552; 18852), выделенных в виде ацетатов (**V**) и (**VI**). **III** и **IV** получают также в результате перегруппировки основания Шиффа (**VII**), полученного из **II** и ацетона. Дезаминирование **II** протекает по тому же механизму, что и в семипинаколинах (РЖХим, 1954, 19911) и следовательно в **III** и **IV** должно быть *цис*-сочленение циклов *C* и *D*. Отщепление протона от C_{17} приводит к **IV** с эндоциклич. двойной связью, а в случае отщепления протона от C_{18} — к соединению **III**. Соотношение, в котором получаются **III** и **IV**, не зависит от условий проведения р-ции, следовательно, **IV** не является вторичным продуктом р-ции, образование которого можно было бы объяснить сдвигом двойной связи **III**. Обычным способом получают **I**, т. пл. 317—318° (из хлф.-сп.), $[\alpha]^{20}D \pm 0°$ (*с* 0,856; в хлф.). Нагревают **I** с равными кол-вами пиридина и $(CH_3CO)_2O$ при 80° 30 мин., получают 3β-ацетоксиацетилоксим гекогенина, т. пл. 185° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 7,9°$ (*с* 1,014; в хлф.). К суспензии 5,017 *г* **I** в 350 *мл* абс. C_3H_7OH добавляют 25 *г* Na при кипении за 30 мин., затем кипятят 2 часа, получают **II**, выход 3,884 *г*, т. пл. 223—224° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D - 66,9°$ (*с* 1,229; в хлф.). Р-р 100 *мг* **II** в 3 *мл* пиридина и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 100°, получают 3β-ацетокси-12β-N-ацетиламино-22а,5α-спиростан, т. пл. 249—250° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 59,8°$ (*с* 1,029; хлф.). Р-р 200 *мг* **II** кипятят в 10 *мл* ацетона 30 мин.. получают **VII**, выход 100%. т. пл. 261—262° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D - 91,2°$ (*с* 0,986; в хлф.). Р-р 1 *г* **II** в 20 *мл* 80%-ной CH_3COOH и 1 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* 80%-ной CH_3COOH перемешивают при 0° 16 час., подщелачивают 2н. NaOH и экстрагируют эфиром. После промывания 2н. HCl продукт р-ции ацетилируют и полученную смесь перекристаллизовывают из CH_3OH, получают **V**, т. пл. 222—224° (из петр. эф), $[\alpha]^{20}D - 80,6°$ (*с* 1,529; в хлф.), и **VI**, т. пл. 140—142° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D - 56°$ (*с* 0,929; в хлф.). Маточные р-ры хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают петр. эфиром и C_6H_6 **VI**, а C_6H_6-эфиром (8 : 2) смесь **V** и **VI**. Выход **V** 15%, **VI** 65%. При диазотировании **II** в разб. CH_3COOH получают гидронитрит **II**, т. пл. 240—243° (разл.; из ацетона-гексана). Приведены ИК-спектры **II**, **V**, **VI** и **VII**. Сообщение 204 см. РЖХим, 1956, 13013. Н. Ш.

61648. Составные части растений с острова Кюсю I. Новый глюкозид, выделенный из ***Xylosma Apactis* Koidz. Фукуи** （九州產植物成分の研究・第 1 報・クスドイゲの新配糖體 Xylosmoside について.福井義雄）, 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 7, 735—737 (япон.; рез. англ.)

Спиртовой экстракт коры, очищенный осаждением $(CH_3COO)_2Pb$ дает 0,16% ксилозмозида $C_{20}H_{22}O_9$, (**I**), т. пл. 206° (разл.). **I** (0,2 *г*) и 10 *мл* 5%-ной H_2SO_4 нагревают на водяной бане, экстрагируют эфиром и получают 30 *мг* C_6H_5COOH т. пл. 120°; водн. р-р дает глюкозу. 0,5 *г* **I** разлагают нагреванием с 10 *мл* 10%-ного $Ba(OH)_2$ (2 часа) и подкисляют H_2SO_4. Выход C_6H_5COOH 100 *мг*. Нейтр-цией водн. р-ра $BaCO_3$ выделяют 240 *мг* дебензоилированного **I** (**II**) $C_{13}H_{18}O_8$, т. пл. 165—167°. Ацетилирование **I** $(CH_3CO)_2O$ дает $C_{20}H_{17}O_9(OCCH_3)_5$, т. пл. 116°. Метилированием **II** в CH_3OH диазометаном в эфире получают $C_{13}H_{17}O_7(OCH_3)$ (**III**). 90 *мг* **III** в 20 *мл* теплой воды нагревают с 0,1 *г* $KMnO_4$ в 5 *мл* воды, MnO_2 растворяют добавлением $NaHSO_3$, добавляют H_2SO_4 до конц-ии 10%. Смесь нагревают 1 час, экстрагируют эфиром, встряхивают с 5%-ной Na_2CO_3, подкисляют H_2SO_4 и эстрагируют эфиром, выход 2,5-OH (CH_3O) C_6H_3COOH 4 *мг*, т. пл. 138—140°. **I** не разлагается эмульсином, в то время как салирепозид (**IV**) разлагается. **I** разлагается такадиастазом. Предполагается, что **I** является аномером **IV** и находится в связи с α- и β-изомерами.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 18, 12309. K. Kitsuta.

61649. Химическое исследование *Cloriosa superha* Linn. Часть I. Ингредиенты молодых клубней. Суббаратнам (Chemical examination of *Cloriosa superha* Linn. Part I. Constituents of tender tubers. Subbaratnam A. V.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 4, 27—31 (англ.)

Из молодых клубней *Gloriosa superba* Linn. выделен алкалоид (**I**), $C_{21}H_{23}O_6N$, т. пл. 258—260° (разл., из CH_3OH), повидимому, тождественный в-ву «В» описанному Шантавым и Рейхштейном (Šantavy, Reichstein, Helv. chim. acta, 1950, **33**, 1606). Подтверждено наличие N-формильной группы в **I**. Из клубней выделен также монометиловый эфир γ-резорциловой к-ты (**II**), т. пл. 135°, выход 0,04%. 40 *кг* свежих молодых клубней экстрагируют 85%-ным спиртом. Удаляют спирт при 45°, к концентрату (2 *кг*) с pH 4,49 добавляют лед и разб. HCl до pH 2—3 (р-р «А»), экстрагируют смесью эфир-петр. эфир (9 : 1). Экстракт концентрируют до 200 *мл* и последовательно промывают 20 *мл* воды, 2×20 *мл* 5%-ным NaOH и 20 *мл* воды. Из эфирн. р-ра выделен 1 *г* жирного в-ва. Из щел. р-ров выделяют **II**, выход

1,5 г. Р-р «А» подщелачивают NH_4OH, экстрагируют 3×500 мл эфиром, подкисляют разб. HCl до pH 2—3 и экстрагируют 6×1 л $CHCl_3$ (экстракт C_1), снова подщелачивают и экстрагируют 4×700 мл $CHCl_3$ (экстракт C_2). Из C_1 получено 2 г остатка, из которого хроматографированием на Al_2O_3 выделено 0,6 г I. Из остатка C_2(0,3 г) дополнительно выделено 0,02 г I. Л. Ш.

61650. **Галоидированные аналоги природных алкалоидов. Сообщение I. 3,4,5-трихлорфенилэтиламин.** Кьяварелли (Analoghi alogenati di alcaloidi naturali. Nota I. 3—4—5 tricloro feniletilammina. Chiavarelli Stefano), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, 1405—1410 (итал.)

Синтезирован 3,4,5-трихлорфенилэтиламин (I)—галоиданалог мескалина (3,4,5-триметоксифенилэтиламина). I обнаружил симпатомиметич. действие, характерное для ряда фенилэтиламина. Из 51 г *n*-аминобензойной к-ты и 45 г SO_2Cl_2 в $CHCl_3$ (кипячение 1,5 часа) получают 46 г 3,5-дихлор-4-аминобензойной к-ты (II), т. пл. 287—289° (после возгонки). Суспензию II диазотируют, действием CuCl получают 3,4,5-трихлорбензойную к-ту (III), т. пл. 210° (из разб. сп.). Из 25 г III при восстановлении 15 г $LiAlH_4$ в эфире (<5°) образуется 17 г 3,4,5-трихлорбензилового спирта (IV), т. кип. 111—118°/0,2 мм, т. пл. 110—112° (из бзл.-петр. эф.). Действием $SOCl_2$ IV превращен в 3,4,5-трихлорбензилхлорид (V), т. кип. 98—103°/0,5 мм, т. пл. 44° (из петр. эф.). Из 15 г V и 6 г NaCN в водн. спирте (нагревание 2,5 часа) получают 10 г 3,4,5-трихлорфенилацетонитрила (VI), т. кип. 134—136°/0,8 мм т. пл. 59—60°. VI восстанавливают посредством $LiAlH_4$ в эфире (<5°), разгонкой выделяют 6 г I, т. кип. 123—127/0,3 мм, 107°/0,08 мм, $n^{20}D$ 1,5805; хлоргидрат, т. пл. 237—238° (из сп.). При гидрировании 4 г VI в безводн. спирте со скелетным Ni (2 часа) получают 2 г I, т. кип. 100—102°/0,1 мм. Омылением 3 г VI получено 3,1 г 3,4,5-трихлорфенилуксусной к-ты, т. пл. 140° (из водн. сп.). Л. Я.

61651. **Алкалоиды *Rauwolfia*. III. Реканесцин — новое седативное в-во из *Rauwolfia canescens* Linn.** Ньюсс, Боз, Форбс (Rauwolfia alkaloids. III. Recanescine, a new sedative principle of *Rauwolfia canescens* Linn. Neuss Norbert, Boaz Harold E., Forbes James W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4087—4090 (англ.)

Из *Rauwolfia canescens* Linn. выделен алкалоид реканесцин (I), обладающий фармакологич. свойствами резерпина (II), идентичный дезерпидину (РЖХим, 1956, 16218) и, возможно, канесцину (РЖХим, 1955, 40245). I, R_f 0,65 на бумаге обработанной формамидом в системе ксилол-формамид, т. пл. 220—222° (разл., из этилацетата), 150° и 228—230° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —118° (c1; хлф); хлоргидрат, т. пл. 241—243° (разл.). При восстановлении I $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране образуются 3,4,5-триметоксибензиловый спирт и реканесциновый спирт $C_{21}H_{28}O_3N_2$, т. пл. 214—215° (разл.). В результате гидролиза I CH_3ONa в CH_3OH получены 3,4,5-триметоксибензойная к-та и метиловый эфир реканесциновой к-ты; тозилат, т. пл. 210—211° (разл.). На основании приведенных р-ций и спектрального исследования авторы предполагают, что I отличается от II отсутствием CH_3O-группы у $C_{(11)}$ и является 11-десметоксирезерпином. Сообщение II см РЖХим, 1955, 55232. Л. Ш.

61652. **О строении алкалоида дельфинина. Сообщение IV.** Шнейдер (Zur Konstitution des Alkaloids Delphinin. IV. Mitteilung. Schneider Woldemar), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 8—9, 365—372 (нем.)

Ранее (Archiv der Pharmazie., 1950, **283**, 86) в результате р-ций исчерпывающего метилирования из дельфонина (I) было получено безазотистое в-во (II). При окислении II образуется дикарбоновая к-та $C_{20}H_{24}O_{12}$ (III), содержащая 3 OH- и 4 OCH_3-группы. При распаде по Эмде из хлорметилата I получено некристаллич. в-во $C_{25}H_{42}O_8N$ (IV). Дельфинин и оксодельфинин при дегидрировании с Pd/C при 230—240° отщепляют CH_3COOH от O-ацетильных групп; при 300° происходит сильное осмоление, из небольшого кол-ва летучих в-в выделен и идентифицирован только пиридин. 730 мг III, 1,5 мл CH_3COOH и 2 капли конц. H_2SO_4 выдерживают 24 часа при 20°, продукты р-ции перегоняют при 135—138°/0,5 мм, выход ацетилпроизводного 620 мг. Из 310 мг III и CH_2N_2 получен диметиловый эфир III, выход 176 мг, т. кип. 97—99°/10^{-3} мм. IV—аморфный порошок, т. пл. 154—156°. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 6946. Л. Ш.

61653. **О стереохимии тропановых алкалоидов. Сообщение 5. Определение конфигурации тропановых алкалоидов, содержащих кислородные функции в пирролидиновом кольце.** Фодор, Тот, Винце (Die Bestimmung der Konfiguration der am Pyrrolidinring Sauerstoffunktionen enthaltenden Tropanalkaloide. 5. Mitteilung über Stereochemie der Tropanalkaloide. Fodor G., Tóth J., Vincze I.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 3, 907—913 (нем.)

Разработан новый метод определения конфигурации аминоспиртов с третичным атомом азота. Действием этилового эфира иодуксусной к-ты (I) на *d*, *l*-осцин (II) получен лактон N-карбоксиметилосциниумиодида (III), строение которого подтверждено образованием бетаина N-карбоксиметилосцина (IV) при обработке III Ag_2O; упариванием IV с HJ вновь получен III. При действии I на скополамин (V) получен N-карбэтоксиметилскополаминиумиодид (VI); гидролиз VI разб HCl привел к III. *d*, *l*-3α, 6β-Диокситропан (VII) по той же схеме был превращен в иодид лактона *d,l*-N-карбоксиметил-3α, 6β-диокситропана (VIII); из VIII при встряхивании с Ag_2O получен бетаин *d,l*-N-карбоксиметил-3α, 6β-диокситропана (IX). Из IX упариванием с HJ получен VIII. Этим авторы доказывают *син*-(β)-положение кислородных функций у $C_{(6)}$, $C_{(7)}$ во II, V и VII. Из телоидина (3α, 6β, 7β-триокситропана) (X) и I получен иодид лактона *d,l*-N-карбоксиметилтелоидина (XI) и бетаин *d,l*-N-карбоксиметилтелоидина (XII). Авторы показали, что образование лактона происходит не с участием $C_{(3)}$-OH-группы. При окислении X и XI HJO_4 X потреблял 1 моль HJO_4, XI не реагировал. Отсюда вытекает, что в XI лактон образуется с участием OH при $C_{(6)}$ или $C_{(7)}$ и что эти кислородные функции, находящиеся в *цис*-положении друг к другу, стоят в *син*-положении к азоту. К 1,2254 г II в 5 мл абс. C_6H_6 прибавляли 1,7 г I в 5 мл C_6H_6, кипятили 16 час., получено 1,4216 г III, $C_{10}H_{14}O_3NJ$, т. пл. 246° (разл., из абс. сп.). 0,45 г III в 45 мл воды встряхивали с 0,4 г Ag_2O 6 час., получено 0,22 г IV, $C_{10}H_{15}O_4N$, т. пл. 266° (разл., из абс. сп.). 0,1 г IV растворяли в 2 мл конц. HJ, р-р упаривали в вакууме, получено 0,053 г III. 5 г бромгидрата V растворяли в 40 мл воды, прибавляли 4 г $NaHCO_3$, V извлекали $CHCl_3$, р-р упаривали в вакууме. К 3,275 г V в 8,5 мл C_6H_6 прибавляли 2,2 г I, кипятили 10 час., получено 2,2 г VI, $C_{21}H_{27}O_6NJ$, т. пл. 155° (из абс. сп.). 1,5 г VI в 40 мл 10%-ной HCl кипятили 18 час., получено 0,33 г III. 1 г VII растворяли в смеси 6 мл спирта с 10 мл C_6H_6, к р-ру прибавляли 2,277 г I, кипятили 1,5 часа, получено 0,6426 г VIII, $C_{10}H_{16}O_3NJ$, т. пл. 259° (разл., из сп.). К 0,3 г VIII в 20 мл воды при-

бавляли Ag_2O из 0,18 *г* $AgNO_3$, встряхивание 2 часа, получено 0,131 *г* **IX**, $C_{10}H_{17}O_4N$, т. пл. 280° (разл., из сп.). К 0,5274 *г* **X**, 14 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* абс. спирта прибавляли 1 *мл* **I**, р-р кипятили 24 часа, продукт р-ции (0,8408 *г*) разделялся фракционной кристаллизацией из абс. спирта; было получено 0,1270 *г* в-ва (**XIII**)$C_{20}H_{34}O_8N_2J$, т. пл. 255—266°; из маточного р-ра получен N-карбэтоксиметилтелоиндиниумиодид**XIII**,$C_{12}H_{22}O_5NJ$, т. пл. 204° (разл.). Из 90 *мг* **XIII**, 10 *мл* воды и 0,07 *г* Ag_2O получено **XII**, $C_{10}H_{17}O_3N$, т. пл. 252° (разл. из сп.). Из 700 *мг* **XII** после упаривания с 10 *мл* HJ получено 650 *мг* **XI**, $C_{10}H_{16}O_4NJ$, т. пл. 259° (разл., из сп.). 130 *мг* **XI** в 10 *мл* воды встряхивали 2 часа с 130 *мг* Ag_2O, получен **XII**. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 54581. Т. П.

61654. Конфигурация кокаина и производные экгониновой кислоты. **Хардеггер, Отт** (Konfiguration des Cocains und Derivate der Ecgoninsäure. Hardegger E., Ott H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 312—320 (нем.)

Исследуя строение природного *l*-кокаина (**I**), авторы конфигуративно связали L-глутаминовую к-ту (**II**) с продуктом расщепления **I**—*l*-экгониновой к-той (**III**) по схеме: **II** → **IV** → **V** → **VI** → **VII** → **VIII** → **IX** → **X** → **III** (асимметрич. С соответствует $C_{(5)}$ у **I**). Результаты позволили из ф-л двух антиподов выбрать ф-лу, выражающую строение **I** (см. РЖХим, 1956, 54581). 25 *г* **II** нагревают 2 часа при 155°, растворяют в 25 *мл* горячей воды, после охлаждения отфильтровывают DL-**IV**, упариванием фильтрата получают 15,7 *г* L-**IV**, т. пл. 164—165° (из воды и ацетона), $[\alpha]_D$ — 11,2° (*с* 2,84; вода). L-**IV** с CH_2N_2 в р-ре CH_2Cl_2 образует **V**, т. кип. 100° в высоком вакууме (ВВ), $[\alpha]_D$ — 5,6° (*с* 2,8, вода). Р-р 32,4 *г* **V** в 120 *мл* абс. диоксана при сильном встряхивании вносился в суспензию 20 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. эфира, получено **VI**, выход 33,4%, очистка перегонкой в ВВ при 130°, т. пл. 71°, $[\alpha]_D$ + 64° (*с* 1,76; сп.), побочный продукт — L-пролинол (Karrer P. и др., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1617). 5,38 *г* **VI** и 13,7 *г* *п*-толуолсульфохлорида в 20 *мл* C_5H_5N (2,5 часа, ~20°) выделено 3,9 *г* **VII**, т. пл. 130,5° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 16,8° (*с* 2,6; сп.). 540 *мг* **VII** и 200 *мг* KCN, 2 *мл* абс. этиленгликоля (15 мин., 100°), продукт р-ции очищен перегонкой в ВВ при 145°, выход **VIII** 125 *мг*, т. пл. 82° (из эф.-этилацетата), $[\alpha]_D$ — 18,6° (*с* 1,3; сп.). 370 *мг* **VIII** в 5 *мл* абс. диоксана, 115 *мг* порошка К (12 час. при ~20°), затем 1,5 *мл* CH_3J, смесь нагревали при 70° 1,5 часа, продукт р-ции перегоняли в ВВ при 120°, получено 310 *мг* **IX**, $[\alpha]_D$ — 32° (*с* 3,20; сп.). Из р-ра 210 *мг* **IX** в 1 *мл* спирта + 4 *мл* 3%-ной H_2O_2 + 1 *мл* 6 н. NaOH (нагревание 3,5 часа при 60°) получено 93 *мг* **X**,

I   III–XI, XIII   XIV

III R = CH_3, R′ = CH_2COOH; **IV** R = H, R′ = COOH; **V** R = H, R′ = $COOCH_3$; **VI** R = H, R′ = CH_2OH; **VII** R = H, R′ = CH_2OTs; **VIII** R = H, R′ = CH_2CN; **IX** R = CH_3, R′ = CH_2CN; **X** R = CH_3, R′ = CH_2CONH_2; **XI** R = CH_3, R′ = $COOCH_3$; **XIII** R = H, R′ = CH_2J

т. пл. 145° (из ацетона), $[\alpha]_D$ — 41,7° (*с* 0,1; сп.). К 155 *мг* **X**, 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* воды при 0° добавлен р-р 130 *мг* $NaNO_2$ в 0,5 *мл* воды, выделено 49 *мг* **III**. При метилировании **V** (в бзл., Na, затем CH_3J при 70°) идет рацемизация, выделено DL-(**XI**), т. пл. 43,5°, при омылении которого получена DL-N-метилпирролидон-5-карбоновая-2 к-та ((±)-**XII**), т. пл. 158°; хлорангидрид, т. пл. 155° (после возгонки в ВВ при 80°), который в CH_2Cl_2 обработан CH_2N_2, полученный диазометилкетон с Ag_2O в CH_3OH дает метиловый эфир DL-**III** (перегоняется в ВВ при 100°). Расщепление (±)-**XII** хинином (в сп.-эф.) приводит к (+)-**XII**, т. пл. 158° (из сп. или ацетона), $[\alpha]_D$ + 7,6° (*с* 2,6; вода). Из **VII** нагреванием до 120° с NaJ в ацетоне получен L-2-иодметилпирролидон-2 (**XIII**), т. пл. 86—87° (из этилацетата, возг. в ВВ), $[\alpha]_D$ — 55° (*с* 1,24, сп.); из **VII** и NaJ в $(CH_3CO)_2O$ получен N-ацетил-**XIII**, масло, $[\alpha]_D$ — 82° (*с* 3,6, сп.). Из **VII** и Na-малонового эфира в диоксане получено (**XIV**), т. пл. 88° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]_D$ + 54° (*с* 0,87, сп.). Все т-ры плавления исправлены. В. П.

61655. Стереохимия кокаина. **Фодор, Ковач, Вейс** (Stereochemistry of cocaine. Fodor G., Kovács Ö., Weisz I.), Nature, 1954, **174**, № 4420, 131—132 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 54581. М. К.

61656. Изучение синтеза алкалоида тетрандрина. I. **Кондо, Катаока, Баба** (Tetrandrineの合成研究・第1報・近藤平三郎，片岡英世，馬場義雄），乙卯研究所年報，Ицуу кэнкюдзе Нэмпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1955, № 5, 8—13 (япон.); 59—65 (англ.)

Получены промежуточные продукты, необходимые для синтеза алкалоида тетрандрина. Смесь 165 *г* метилового эфира 3,4-диметокси-5-бромбензойной к-ты, 11 *г* метилового эфира 3-метокси-4-оксибензойной к-ты (**I**), 38 *г* порошка Cu и K-соли **I** (из 109 *г* **I** и 23,4 *г* K) нагревают при перемешивании 5 час. (180° в бане), продукт р-ции омыляют, выход (**II**) 18%, т. пл. 237—242°;

II R = COOH, **III** R = COCl, **IV** R = CHO, **V** R = CH = $CHNO_2$, **VI** R = $CH_2CH_2NH_2$.

метиловый эфир, т. пл. 115—116°. Аналогично получают 2′-метокси- 2,3-метилендиокси-4′,5-дикарбоксидифениловый эфир, выход 10%, т. пл. 260—270°. 95 *г* **II** нагревают 2 часа с 50 *г* $SOCl_2$ при 70—75, выделяют (**III**), выход 90,5%, т. пл. 83—85° (из эф.). 9,5 *г* **III** в 19 *мл* сухого ацетона гидрируют над 10%-ным $Pd(OH)_2/BaSO_4$ в присутствии 6 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют (**IV**), выход 62,8%, т. пл. 104—105° (из эф.). К суспензии 3,4 *г* **IV** в 30 *мл* CH_3OH прибавляют при 3° 2,4 *г* CH_3NO_2 и затем р-р 3,4 *г* KOH в 70 *мл* CH_3OH, перемешивают 1 час при 3°, выливают смесь по каплям в охлажд. разб. HCl, выпадает (**V**), выход 71,8%, т. пл. 180—183° (из ацетона-CH_3OH). 0,5 *г* **V** гидрируют при 2 *ат* над Pt (из 1,5 *г* PtO_2) в 50 *мл* этилацетата и 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4, добавляют 0,5 *г* **V**, PtO_2 и снова гидрируют, получают (**VI**), выделяют оксалат, из р-ра в абс. спирте, выход 0,4 *г*, т. пл. 195—200° (разл.). Р-р дихлорангидрида 2-метокси-4′, 5-дикарбоксиметилдифенилового эфира (из 1,34 *г* к-ты и 5,5 *г* $SOCl_2$) в 30 *мл* $CHCl_3$ промывают 10 *мл* 5%-ного водн. KOH и смешивают с р-ром **VI** (из 2 *г* оксалата) в 30 *мл* $CHCl_3$, одновременно прибавляют по каплям 10 *мл* 5%-ного KOH, после хроматографич. очистки на Al_2O_3 получают в-во, т. пл. 110°, повидимому, один из изомерных макроциклич. диамидов. Е. Ц.

61657. Алкалоиды растений *Furmariaceae* LI. *Corydalis solida* (L.) Swartz. **Манске** (The alkaloids of Fumariaceous plants. LI. *Corydalis solida* (L.) Swartz. Manske R. H. F.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 1, 1—3 (англ.)

Из *Corydalis solida* (L.) Swartz выделены алкалоиды (в скобках содержание в сухом растении): протопин

0,014%), аллокриптопин (0,005%), коридалин (0,02%), *dl*-тетрагидропальматин (0,01%), *d*-стилопин (0,002%) и ауротензин (0,001%). Общее содержание алкалоидов ~0,06%. Материал для исследования собирали перед началом созревания семян. Клубни и наземная часть растения имеют одинаковый состав. Сообщение XLIX см. РЖХим, 1955, 5709. Л. Ш.

61658. Исследование алкалоидов *Fritillaria*. I. Об алкалоидах *Fritillaria Raddeana* RLG. Асланов Х. А., Садыков А. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 579—583

Из луковиц *Fritillaria Raddeana*, собранных в мае, выделено 0,85—0,90% суммы алкалоидов (СА), при разделении которой получены: раддеанин (I), 42% от СА (Ж. общ. химии, 1943, **13**, 159) и 3 новых алкалоида— № 5 (II), раддеамин (III) и алванидин (IV). Из луковиц июльского сбора выделено 0,7—0,75% СА. После разделения СА получены: I (64% от СА) и 2 новых алкалоида — № 6 (V) и алванин (VI). **I**, $C_{24}H_{39}O_2N$, содержит 2 ОН-группы: **I** с CH_3COCl на холоду дает моноацетилраддеанин, т. пл. 115—116°; при нагревании — диацетилраддеанин, т. пл. 172—174°. При нагревании **I** с $(C_6H_5CO)_2O$ получен монобензоилраддеанин, т. пл. 236—238°. При действии на **I** C_6H_5COCl в пиридине получен дибензоилраддеанин, т. пл. 190—192°. **II**, выход 004%, т. пл. 245—247° (из петр. эф.). **III**, выход 0,014% $C_{23}H_{37}O_2N$, т. пл. 271—272° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 235—236° (из сп.). **IV**, выход 0,01%, $C_{20}H_{33}O_2N$, т. пл. 235—236 (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 174—175° (из сп.-ацетона). **V**, хлоргидрат, т. пл. 197—199° (из воды). **VI**, выход 0,008%, $C_{26}H_{43}O_3N$, т. пл. 185—187° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 163—165 (из абс. сп.). Т. П.

61659. Алкалоиды группы морфина — тебаина. Часть III. Строение кодеинметинов и родственных соединений. Бентли, Томас (The morphine-thebaine group of alkaloids. Part III. The structure of the codeinmethines, and related topics. Bentley K. W., Thomas A. F.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3237—3244 (англ.)

Подтверждено строение α-кодеинметина (I) и β-кодеинметина (II) на основании изучения их р-ций восстановления и исследования УФ-спектров полученных в-в. **I**, т. пл. 118,5° (из водн. сп.), перхлорат т. пл. 183° (из 90%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 116,4 (*c* 2; вода). 10 *г* **I** в 100 *мл* спирта нейтрализуют HCl (к-той), кипятят 2 часа с 5 *г* скелетного Ni, выделяют перхлорат дигидрокодеинонметина, т. пл. 267° (из 50%-ного сп.); иодметилат, т. пл. 282° (из водн. сп.). Из маточного р-ра выделяют перхлорат дигидрокодеинметина. К р-ру 5 *г* **I** в 350 *мл* жидкого NH_3 и 50 *мл* спирта прибавляют 2 *г* Na, выливают в 250 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl и извлекают эфиром, выделяют перхлорат кодеиндигидрометина (III), т. пл. 210° (из водн. сп.) $[\alpha]D = 33{,}4$ (*c* 2; вода); иодметилат, т. пл. 265° (из водн. сп.). Из маточного р-ра получают дезоксидигидрокодеин-С-дигидрометин (IV), т. пл. 158° (из петр. эф.-эф.), $[\alpha]D + 21{,}5°$ (*c* 2; хлф.). Из 10 *г* иодметилата кодеина, 150 *мл* спирта, 500 *мл* NH_3 4 *г* Na получают 4 *г* **III** и 2,5 *г* **IV**. Из 6 *г* **II**, 25 *мл* спирта, жидк. NH_3, 3 *г* Na, получают неопиндигидрометин (V) (см. часть II, J. Chem. Soc., 1952, 972), т. пл. 88—89° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ — 105° (*c* 1; сп.); перхлорат, т. пл. 216°; иодметилат, т. пл. 251—253°. 2 *г* **III** в 50 *мл* спирта гидрируют с $Pd/SrCO_3$ при 20°, выделяют α-тетрагидрокодеинметин (VI); перхлорат. т. пл. 217° (из 90%-ного сп.), $[\alpha]D$ — 33,4° (*c* 2,5; 50%-ный сп.); иодметилат, т. пл. 221° (из водн. сп.) 8 *г* иодметилата дигидрокодеина, 100 *мл* спирта, 300 *мл* NH_3, 5 *г* Na дают 5 *г* **VI**. Иодметилат **V**, полученный из **II**, расщепляют по методу Bentley, из продукта р-ции после хроматографирования получают; метилморфенол, т. пл. 62° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 119°; в-во с т. кип. 120°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,6518; (+)-4,5-окись-1,2,3,4,9,10-гексагидро-3-окси-6-метокси-4,5-фенантрилена, т. кип. 170°/0,02 *мм*. **V** при нагревании (90—100°, 8 час.) с р-ром C_2H_5ONa не изменяется. 5 *г* дигидротебаина-Ф-дигидрометина нагревают (100°, 3 часа) с 20 *мл* 5 н. HCl, получают $\Delta^{9(14)}$-дигидротебаинонметин, т. пл. 164° (из водн. сп.). ИК-спектр не содержит полос, характерных для α,β-ненасыщ. кетона. 3 *г* бромгидрата неопина, 50 *мл* 30%-ной HCOOH и 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 оставляют на ночь, выделяют 1-бромнеопин, т. пл. 174° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ —42,1° (*c* 2,5; сп.); кислый тартрат, т. пл. 248° (разл.), $[\alpha]D$ 0,0° (вода); иодметилат, т. пл. 225° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ 0,0° (вода). Расщепление последнего щелочью приводит к 1-бром-β-кодеинметину, т. пл. 180° (из сп.), $[\alpha]D + 193°$ (*c* 2,4; хлф.). Из бромгидрата тебаина, 10 *мл* 30%-ной HCOOH и 3 капель 30%-ной H_2O_2, получают 14-оксикодеинон, т. пл. 267° (из сп.). К. У.

I, II, III, V IV

I Δ^7 и Δ^9; II $\Delta^{8(14)}$ и Δ^6; III Δ^7; V $\Delta^{8(14)}$

61660. Алкалоиды группы морфина — тебаина. Часть IV. Строение тебаинонметинов и тебаинона-С. Бентли, Кардуэлл (The morphine — thebaine group of alkaloids. Part IV. The structure of the thebainone methines and of thebainone-C. Bentley K. W., Cardwell H. M. E.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3245—3252 (англ.)

Продукты гидролиза метина β—дигидротебаина (I) минер. к-той и дигидротебаина-φ(II) иодметилата H_2SO_3, которые раньше считали за одно и то же в-во, оказались двумя изомерами $\Delta^{8(14),9}$-тебаинонметином (III) и β-$\Delta^{7,9}$-тебаинонметином (IV); третий изомер $\Delta^{7,9(14)}$-тебаинонметин (V) получен расщеплением по Гофману из иодметилата тебаинона-В (VI). Строение, приписываемое этим изомерам, основывается на их ИК- и УФ-спектрах. Каталитич. гидрирование III и IV дает β-дигидротебаинон дигидрометин (VII).

III $\Delta^{8(14),9}$; IV $\Delta^{7,9}$; V $\Delta^{7,9(14)}$; в IV и VII H при $C_{(14)}$ имеет α-конфигурацию

III-V, VII VIII

Все три метина при окислении воздухом превращаются в сильно окрашенные в-ва. Для тебаинона-С (VIII) предложена новая ф-ла строения. Пространственная конфигурация $C_{(14)}$ у **VIII** та же, что у морфина. **II** получают с выходом 95% по известному методу (J. Chem. Soc., 1952, 958); бромметилат, т. пл. 120°. Из **II** гидролизом спирт. р-ром HBr с последующей обработкой CH_3J получают **VI**, $[\alpha]^{15}D + 21°$ (*c* 1,4; водн. р-р $Na_2S_2O_4$). К р-ру 1 *г* **I** в 10 *мл* спирта прибавляют 1 *мл* HJ, через 10 мин. отделяют иодгидрат **III**, т. пл. 230° (из воды, содержащей $Na_2S_2O_4$). Бромгидрат **III** получен также, т. пл. 232°; пиперонилиденовое производное, т. пл. 196° (из сп.) Иодгидрат **IV** получают из иодметилата **II** гидролизом горячей H_2SO_3. В р-р 4 *г* бромметилата **II** в 25 *мл* кипящей воды пропускают SO_2 10 мин., выпаривают досуха, получают бромгидрат **IV**, т. пл. 235° (из сп. + $Na_2S_2O_4$), $[\alpha]^{20}$ $D + 114°$ (*c* 1,8; сп.). 5 *г* **VI** в 20 *мл* р-ра $Na_2S_2O_4$ обрабатывают водн. р-ром Na_2CO_3, осадок с HBr (к-той) дает бромгидрат **V**, т. пл. 217—223° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{18}D + 87°$ (водн. $Na_2S_2O_4$); из фильтрата после прибавления KJ выделяют иодгидрат **V**, т. пл. 221—226° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{18}$ $D + 79 \pm 30°$ (в водн. $Na_2S_2O_4$). **V** растворяют в горячей воде и пропускают ток SO_2 (20 мин.),

выделяют иодгидрат **IV**, т. пл. 215—225° (из воды). 1 *г* бромгидрата **III** в 35 *мл* воды гидрируют с 60 *мг* PtO_2, выделяют **VII**. 5 *г* дигидротебаина в 75 *мл* воды насыщают SO_2, выдерживают 1 час при 40°, смесь нейтрализуют р-ром NH_3 в присутствии $Na_2S_2O_4$, извлекают эфиром, экстракт промывают водой, эфир отгоняют в токе H_2, остаток растворяют в спирте, прибавляют водн. р-р $Na_2S_2O_4$ до помутнения и оставляют под H_2; **VIII**, т. пл. 190° (из CH_3OH); перхлорат, т. пл. 201°; пикрат, т. пл. 186° (разл.; из 2-этоксиэтанола). 550 *мг* **VIII**, 15 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 60 *мг* PtO_2, выделяют дигидротебаинон-С (**IX**), т. пл. 143°, $[\alpha]^{20}$ D —70° (*c* 2; хлф.); перхлорат, т. пл. 260° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 205—206° (из водн. 2-этоксиэтанола). К р-ру 4 *г* **IX** в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют 5 *мл* CH_3J, через 3 часа выделившийся иодметилат растворяют в 55 *мл* воды, прибавляют 15 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, осадок извлекают горячим C_6H_6, выделяют тебаинон-А-дигидрометин (Δ^7-дигидротебаинонметин) (**X**), т. пл. 153,5° (из бзл.), $[\alpha]^{20}$ D +40° (*c* 1,9; хлф.); метоперхлорат, т. пл. 234° (из 5%-ного сп.). 1,5 *г* **X**, 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 60 *мг* PtO_2, выделяют дигидротебаинон дигидрометин, т. пл. 138° (из 25%-ного сп.); пикрат, т. пл. 185—186° (из водн. 2-этоксиэтанола).

К. У.

61661. Алкалоиды группы морфина — тебаина. Часть V. Абсолютная конфигурация морфина и алкалоидов, производных бензилизохинолина, апорфина и тетрагидроберберина. Бентли, Кардуэлл (The morphine-thebaine group of alkaloids. Part V. The absolute stereochemistry of the morphine, benzylisoquinoline, aporphine, and tetrahydroberberine alkaloids. Bentley K. W., Cardwell H. M. E.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3252—3260 (англ.)

Установлена абс. конфигурация морфина (**I**) и родственных ему в-в. Алкалоиды, производные изохинолина, тетрагидроберберина и апорфина в природе сопутствуют **I**, но энантиоморфны с ним. В тебеноле найдена одна С—CH_3-группа. В 6-метокситебентриене и пиперонилиден-β-тебеноне не найдено С—CH_3-группы. 2 *г* морфотебаина ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при ~20°. Ацетильное производное очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-петр. эф. (1:1), выделяют основание диацетилморфотебаина (**II**), т. пл. 125—128° (из петр. эф.). При растворении метина метатебаинона в спирт. р-ре HBr выделяется бромгидрат $C_{19}H_{23}O_3N\cdot HBr\cdot 0{,}25$ H_2O, т. пл. 236—237° (разл., из сп.). 5 *г* дигидрокодеина, 3 *г* фенилглиоксилилхлорида, 15 *мл* C_5H_5N, 18 час. при ~20°, выделяют фенилглиоксилилдигидрокодеин, т. пл. 171° (из C_6H_6-петр.-эф.). К р-ру 5 *г* его в 100 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* сухого эфира прибавляют 4 моля метилмагнийиодида в C_6H_6-эфире, 3 часа при ~20°, кипятят 3 часа, продукт р-ции кипятят 5 час. с р-ром 5% KOH в CH_3OH, выделяют 283 *мг* атролактиновой к-ты, бесцветные иглы, $[\alpha]^{18}$ D—5,73 (*c* 1,4; сп.).

К. У.

61662. Изучение ксантинов. Сообщение I. Бензильные производные 1,3-диметилксантина. Серки, Санчо, Бики (Ricerche sulle xantine. Nota I. Benzil derivati della 1,3-dimetil-xantina. Serchi G., Sancio L., Bichi G.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 10, 733—741 (итал.; рез. англ.)

С целью изучить влияние различных заместителей на фармакологич. свойства теофиллина (**I**) бензилированием **I**, 8-бром-(**II**) и 8-нитротеофиллина (**III**) приготовлены 7-бензил-(**IV**) и 8-бензилтеофиллин (**V**) (образуются одновременно), 7-(*o*-цианбензил)-(**VI**), 7-(*м*-цианбензил)-(**VII**), 7-бензил-8-бром-(**VIII**), 7-(*o*-цианбензил)-8-бром-(**IX**), 7-(*м*-цианбензил)-8-бром-(**X**), 7-бензил-8-нитро-(**XI**), 7-(*o*-цианбензил)-8-нитро-(**XII**) и 7-(*м*-цианбензил)-8-нитротеофиллин (**XIII**). Сравнительно с алкилированием, ацилированием и фенилированием р-ция бензилирования теофиллинов проходит в более мягких условиях; 8-замещ. производные бензилируются труднее незамещ. К суспензии 20 *г* моногидрата **I** в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 30 *мл* CCl_4 добавляют по каплям 20 *г* Br_2 в 30 *мл* $C_6H_5NO_2$, нагревают (3 часа, 150°), получают **II**, выход 62,6%, т. пл. 307—309° (из диоксана). Смесь 50 *г* **I**, 34 *г* дымящей HNO_3, 135 *мл* спирта и 65 *мл* воды кипятят 4 часа, получают **III**; полугидрат, т. пл. 268—269° (из сп.). К смеси 5 *г* **I** и 30 *мл* водн. р-ра 2,3 *г* $NaHCO_3$ добавляют 3,5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, нагревают 3 часа, кристаллизацией из спирта и лигроина выделяют моногидрат **IV**, выход 21,5%, т. пл. 156—158° (из сп.), и моногидрат **V**, выход 65,2%, т. пл. 248—249° (из сп.); 256° (из пиридина). Аналогично получены (в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)): **VIII**, 68,3, 155; полугидрат **XI**, 47,8, 145—147. Р-р моногидрата **I**, NaOH и *o*-цианбензилхлорида в спирте кипятят 3 часа, получают **VI**, выход 47,2%, т. пл. 246° (из сп.); так же получены (в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)): **VII**, 51,2, 178; **IX** (в 70%-ном сп.), 58,6, 236 (разл.); **X**, 61,6, 180; полугидрат **XII** (кипячение 7 час.), 46,8, 238; полугидрат **XIII**, 51,3, 167. При хроматографировании на бумаге (обнаружение по флуоресценции в УФ-свете) в-ва характеризуются (даны в-во, R_f при использовании смесей: 1) спирт-бутанол-вода, 15 : 50 : 35; 2) бутанол-конц. NH_4OH, 100 : 2, насыщ. водой; бутанол-HCl, 100 : 10, насыщ. водой): **I**, 0,40, 0,27, 0,31; **II**, 0,60, 0,79, 0,39; полугидрат **III**, 0,56; 0,65; 0,45; гидрат **IV**, 0,50; 0,29, 0,42; гидрат **V**, 0,52, 0,30, 0,43; **V**, 0,51, 0,31, 0,42; **VII**, 0,52, 0,30, 0,45; **VIII**, 0,66, 0,74, 0,52; **IX**, 0,66, 0,76, 0,52; **X**, 0,67, 0,74, 0,52; полугидрат **XI**, 0,63, 0,66, 0,56; полугидрат **XII**, 0,64, 0,65, 0,54; полугидрат **XIII**, 0,64, 0,65, 0,53; точность определения $R_f \pm 0{,}01$—0,04. **I** можно отделить от **II** и **III**, используя р-ритель 2.

Л. Я.

61663. Выделение нового алкалоида из корней *Datura innoxia* Miller. Штейнеггер, Геслер (Isolierung eines neuen Alkaloids aus den Wurzeln von *Datura innoxia* Miller. Steinegger E., Gessler F.), Pharmac acta helv., 1955, **30**, № 7, 279—282 (нем.; рез. франц., англ., итал.)

Из корней *Datura innoxia* Miller выделен новый алкалоид, т. пл. 44—46°; пикрат, т. пл. 77—78°.

В. Б.

61664. Синтезы в ряду каротиноидов. XXX. Полный синтез DL-α-каротина. Инхоффен, Швитер, Распе (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. XXX. Totalsynthese des *dl*-α-carotins. Inhoffen Hans Herloff, Schwieter Ulrich, Raspé Gerhard), Liebigs Ann. Chem., 1954, **588**, № 2, 117—125 (нем.)

Осуществлен полный синтез *транс*-DL-α-каротина (**I**). Из α-ионона (**II**) и $ClCH_2COOC_2H_5$ (**III**) получают глицидный эфир (**IV**) (см. Heilbron J. M. и др., J. Chem. Soc., 1942, 727). **IV** омыляют метанольным KOH в (**V**); к-ту декарбоксилируют и получают α-C_{14}-альдегид (**VI**). Р-ция Реформатского между **VI** и метиловым эфиром γ-бромтиглиновой к-ты (**VII**) приводит к оксиэфиру, дегидратация которого дает эфир C_{19}-к-ты (**VIII**). Ее восстанавливают $LiAlH_4$ до α-C_{19}-спирта (**IX**); окисление **IX** посредством MnO_2 (Attenburrow J. и др., J. Chem. Soc., 1952, 1094) дает β-C_{19}-альдегид (**X**), который не удалось получить в кристаллич. виде. Конденсация β-C_{19}-альдегида (**XI**) с C_2H_2 дает β-C_{21}-этиниловый спирт (**XII**). При взаимодействии **XII** с **X** образуется

C_{40}-диол (**XIII**). Его дегидратируют и получают 15,15′-дегидро-DL-α-каротин (**XIV**). Частичное гидрирование **XIV** приводит к 15,15′-моно-*цис*-DL-α-каротину (**XV**). Его изомеризуют при помощи J_2 и получают **I**.

$RCH=CHC(CH_3)CH(COOR')O$ **IV**, **V**; $RCH_2CH=C(CH_3)CHO$ **VI**
$RCH_2CH=C(CH_3)CH=CHCH=C(CH_3)R'$ **VIII — X**
$RCH_2CH=C(CH_3)CH=CHCH=C(CH_3)R'$ **XI, XII**

IV-VI, VIII-X R = [2,6,6-триметилциклогексенил]; XI, XII R = [2,6,6-триметилциклогексенил]
IV R′ = CH_3
V R′ = H; VIII R′ = $COOCH_3$; IX R′ = CH_2OH; X, XI R′ = CHO; XII R′ = CH(OH)C≡CH

К 200 *г* **II** и 160 *г* **III** при —30° добавляют за 2 часа 80 *г* сухого C_2H_5ONa, перемешивают 3 часа при —10°, 3 часа при ~20°, разбавляют 1 *л* воды, 180 *мл* 50-ной CH_3COOH, извлекают эфиром, разгоняют, получают 175 *г* **IV**, т. кип. 115—150°/0,06 *мм*. Р-р **IV** в 750 *мл* 10%-ного метанольного KOH через 24 часа выливают в 1,8 *л* воды, извлекают эфиром щел. слой, подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, получают 116 *г* **V**, продукт нагревают с 3 *г* порошка Cu при 140°/15 *мм*, извлекают эфиром, получают **VI**, выход 15,5% (на **II**), т. кип. 75—82°/0,01 *мм*; семикарбазон, т. пл. 160—162° (из CH_3OH воды), после отгонки **VI** остается 23 *г* **V**, т. кип. 120—150°/0,04 *мм*, т. пл. 141—143° (из петр. эф.-хлф.). К кипящему р-ру 15 *г* **VI** в 20 *мл* тетрагидрофурана +9,5 *г* активированного Zn добавляют по каплям 25 *г* **VII** в 50 *мл* тетрагидрофурана, кипятят 1 час, добавляют 250 *мл* 10%-ной CH_3COOH, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира кипятят 15 мин. в 100 *мл* абс. толуола + 300 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, извлекают **VIII** эфиром, очищают хроматографированием на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф.), вымывают петр. эфиром + 15% C_6H_6, получают 4,43 *г* **VIII**, $\lambda_{макс}$ 310 *mμ* (ε 2500). 4,43 *г* **VIII** в 150 *мл* абс. эфира восстанавливают при —50° 430 *мг* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, через 1,5 часа при ~20° добавляют CH_3OH, р-р NH_4Cl, извлекают эфиром, получают **IX**, выход 4 *г*, $\lambda_{макс}$ 278 *mμ* (ε 24 000). 4 *г* **IX** в 400 *мл* ацетона встряхивают с 40 *г* MnO_2 2 часа, остаток, после удаления р-рителя из фильтрата, хроматографируют на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф.), вымывают петр. эфиром-C_6H_6,70 : 30 + 2% ацетона, получают 1,5 *г* **X**, $\lambda_{макс}$ 328 *mμ* (ε 33 000). В р-р 700 *мг* Li в 400 *мл* жидкого NH_3 пропускают C_2H_2 до обесцвечивания и прибавляют по каплям 4 *г* **XI** в 50 *мл* абс. эфира, через 3 часа добавляют 10 *г* NH_4Cl, удаляют NH_3, извлекают эфиром, получают 4,46 *г* **XII**, $\lambda_{макс}$ 280 *mμ* (ε 53 000). К 1,913 *г* **XII** в 50 *мл* абс. эфира под N_2 добавляют 48 *мл* эфирного р-ра CH_3Li (88 *мг* Li), кипятят 1,5 часа, добавляют 1,48 *г* **X** в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 1,5 часа, выливают в воду, подкисляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, получают 3,57 *г* **XIII**, $\lambda_{макс}$ 280 *mμ* (ε 31 000). 3,57 *г* **XIII** в 300 *мл* C_6H_6 кипятят 3 мин. с 250 *мл* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, р-ритель удаляют при 50°, остаток хроматографируют на Al_2O_3 (р-ритель смесь петр. эф.-C_6H_6,90 : 10), в-во экстрагируют смесью CH_3OH-петр. эфир-ацетон и вновь хроматографируют, элюируют той же смесью р-рителей, р-ритель удаляют, получают **XIV**, выход 320 *мг*, т. пл. 118,5—123,5° (из ацетона-петр. эф.+ CH_3OH, —20°). 209 *мг* **XIV** гидрируют в 20 *мл* C_6H_6 над 100 *мг* катализатора Линдлара, получают **XV**, $\lambda_{макс}$ 331 *mμ* (ε 44 000), 444 *mμ* (ε 75 600), 469 *mμ* (ε 55 500). 97 *мг* **XV** изомеризуют, освещая его р-р в 30 *мл* петр. эфира + 1 *мг* J_2 20 мин. лампой на 500 *вт*, хроматографируют на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф.-C_6H_6, 4 : 1), получают **I**, т. пл. 160,8—162,8° (испр.; из C_6H_6+CH_3OH-CH_3OH, — 20°), **XV** изомеризуется также при нагревании до 150° (5 мин., N_2), при кипячении р-ра **XV** в петр. эфире в N_2 при освещении (7 час.). Сообщение XXIX см. РЖХим, 1955, 37420. Л. Я.

61665. Превращение ацетата витамина А в ацетат ретровитамина А. Бьютел, Хинкли, Поллак (Conversion of vitamin A acetate to retrovitamin A acetate. Beutel R. H., Hinkley D. F., Pollak P. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5166—5167 (англ.)

При действии на ацетат *транс*-витамина А (**I**) в CH_2Cl_2 конц. HBr (30 сек.) проходит прототропная изомеризация **I** в ацетат *транс*-ретровитамина А, повидимому, с промежуточным образованием полиенового катиона. Л. Я.

61666. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 44. Химические изменения производных витамина B_1 дисульфидного типа. Мацукава, Кавасаки (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究. 第 44 報・Disulfide 型 B_1 誘導體の化學變化について. 松川泰三, 川崎弐), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 623—626 (япон.; рез. англ.)

Для изучения строения выделенного авторами аллитиамина (**I**) исследовалось разложение **I** и близких к нему тиаминметил- (**IIa**) и тиаминбутилдисульфида (**IIб**) и тиаминдисульфида (**III**) в различных условиях. Продукты разложения выделялись с помощью распределительной хроматографии на бумаге (р-ритель CH_3COOH : C_4H_9OH : H_2O, 1 : 4 : 5). Нагревание 0,5 *г* **IIa** в 3 *мл* циклогексанона при 150—160° дает CH_3SH, тиохром (**IV**) и 3-(2′-метил-4-аминопиримидил-(5′))-метил-4-метил-5β-оксиэтилтиазол-2-тион («SB_1», **V**). Нагревание **IIa** и **IIб** в 50%-ном спирте при pH 8—9 (NaOH) и 50—60° дает **III**, **IV**, 3-(2′-метил-4′-аминопиримидил-(5′))-метил-4-метил-5β-окситиазол-2-он (**VI**) и тиамин (**VII**). Нагревание 0,5 *г* **IIa** в 10 *мл* 10%-ной HCl при 100° дает HCOOH и 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин. При нагревании 0,5 *г* **III** в 8 *мл* 50%-ного спирта при pH 8—9 и 50—60° получены **IV**, **V**, **VI** и **VII**. При нагревании 1 *г* **III** в 1 *мл* этиленгликоля получены **IV**, **VI** и **VII**. Нагревание 0,1 *г* **I** в 50 *мл* 90%-ного спирта и 7 *мл* воды при pH 8—9 и 50—60° дает **III**, **IV**, **V** и **VII**. Сообщение 43 см. РЖХим, 1955, 52071. А. Б.

61667. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 45. Производные витамина B_1 тиолового типа. 1. Мацукава, Кавасаки (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究・第 45 報・シオール型 Vitamin B_1 誘導體についつ・その1・松川泰三. 川崎弐), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 705—708 (япон.; рез. англ.)

Путем ацилирования хлоргидрата тиамина (**I**) получены производные тиолового типа, имеющие структуру близкую к аллитиамину. Из р-ра 10 *г* **I** в 25 *мл* воды и 10 *мл* C_6H_5COCl в присутствии 35 *мл* 10%-ного NaOH получают 7 *г* 2-метил-4-амино-5-[N-(3′-бензоилмеркапто-5′-бензокси-$\Delta^{2'}$-пентенил-2′)]-формаминометилпиримидина (**II**), т. пл. 173—174° (разл.; из разб. сп.). Это же в-во получено из бромгидрата O-бензоильного производного тиамина. При обработке **II** разб. HCl получена соль **II**·HCl·H_2O, т. пл. 84—86° (из эф.); безводн., т. пл. 159—160° (разл.); пикрат, т. пл. 206—207° (разл.). Из 10 *г* **II** и 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ тем

```
N — CH = C — CH₂ — N — C = CCH₂CH₂OR′
‖         |          |     |   |
CH₃ — C — N = CNH₂   HCO  CH₃  SCOR
```

II R = C_6H_5, R′ = C_6H_5CO; **III** R = CH_3, R′ = CH_3CO;
IV R = *n*-$C_6H_4NO_2$, R′ = H

же путем получено 7 *г* 2-метил-4-амино-5-[N-(3′-ацетилмеркапто-5′-ацетоксипентенил-2′)]-формаминометилпиримидина (**III**), т. пл. 122—123° (из C_6H_6+петр. эф.).

Это же в-во получено из бромгидрата О-ацетильного производного тиамина. Из 2 *г* I в 5 *мл* H_2O+6,5 *мл* 10%-ного NaOH и 1,2 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ получены кристаллы 2-метил-4-амино-5-(N-(3′-*n*-нитробензоилмеркапто-5′-окси-$\Delta^{2'}$-пентенил-2′))-формаминометилпиримидина(IV), которые очищают растворением в разб. HCl, обесцвечиванием р-ра и осаждением $NaHCO_3$, т. пл. 135° (разл.). Полученные в-ва имеют почти такую же активность, как и витамин B_1 при испытаниях на *Uroloncha domestica*. А. Б.

61668. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 46. Производные витамина B_1 тиолового типа. 2. Мацукава, Кавасаки (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究・第 46 報・ジオール型 Vitamin B_1 誘導體について・その 2 松川泰三，川崎弌)，藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 709—712 (япон.; рез. англ.)

Строение в-в II и III (часть I см. пред. реф.) подтверждено путем нагревания этих в-в с HCl и NaOH. Полученные при этом продукты изолировались путем распределительной хроматографии на бумаге (р-ритель CH_3COOH : C_4H_9OH : H_2O, 1 : 4 : 5). Из II и 10%-ной HCl при 100° получены 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин, HCOOH и γ-ацето-γ-бензоилмеркаптопропилбензоат $CH_3COCH(SCOC_6H_5)CH_2CH_2OCOC_6H_5$, а также О-бензоильное производное тиамина и сам тиамин. Два последних в-ва получены при нагревании II со щелочью (в спиртоводн. р-ре при pH 8—9). Из III и HCl получено О-ацетильное производное тиамина (выход ~100%). Из III со щелочью получено это же в-во, а также сам тиамин. А. Б.

61669. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 47. Синтез гомологов аллитиамина. 3. Кавасаки (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究・第 47 報・ Allithiamine 同族體の合成・その 3・川崎弌)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 712—716 (япон.; рез. англ.)

Из эфиров тиолового типа тиамина (I) или из тиаминалкилдисульфидов (II) были получены различные 2-[2′-метил-4′-аминопиримидил-(5′)-]-метилформамино-5-ацилокси-Δ^2-пентенил (3), алкилдисульфиды (IIIа—ш) (О-ацил-тиаминалкилдисульфиды), которые при испытаниях на *Uroloncha domestica* оказались активными примерно в той же степени, что и витамин B_1. Метод А. 0,02 моля диалкилдисульфида в лед. CH_3COOH (5—10-кратное кол-во) и 2,4 *г* 30%-ной H_2O_2 оставляют на 12 час., затем разбавляют 50%-ным спиртом. К полученному р-ру алкилалкилтиосульфината RSOSR добавляют 0,01 моля хлоргидрата I и нагревают при 30—40° и pH 8 (10%-ный NaOH) до отрицательной р-ции на тиохром. Упаривают в вакууме, экстрагируют этилацетатом. Остаток после отгонки р-рителя очищают перекристаллизацией из петр. эфира в смеси с эфиром или переосаждением солянокислого р-ра с $KHCO_3$. Метод Б. 0,01 моля бромгидрата I растворяют в воде, добавляют 10%-ного NaOH и алкилтиосульфат натрия $RSSO_3Na$ (0,02 моля). III выделяют вышеописанным путем. Выход при R′ = CH_3 10—20%, при R′ = C_2H_5 30—40%, при R′ = C_6H_5 70—90%. Метод В. К 0,5 *г* II в 10 *мл* пиридина добавляют 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ или C_6H_5COCl и оставляют на ~12 час. Упаривают в вакууме, растворяют в воде, подщелачивают $NaHCO_3$, экстрагируют этилацетатом, выход 85—90%.

ZN (CHO) C (CH_3) = C (SH) CH_2CH_2OCOR' I
ZN (CHO) C (CH_3) = C (SSR) CH_2CH_2OH II
ZN (CHO) C (CH_3) = C (SSR)CH_2CH_2OCOR' III
Z = — CH_2C = CHN = C (CH_3) N = CNH_2 (кольцо)

Последовательно приведены III, R, R′, метод синтеза, т. пл. III в °C, т. пл. хлоргидрата в °C (разл.), т. пл. пикрата в °C (разл.): **а**, CH_3, CH_3, А, В, 112—113, 178—179, —; **б**, C_2H_5, CH_3, Б, В, 109—110, 173—175, —; **в**, C_3H_7, CH_3, Б, В, 93—94, 168—169, 133—134; **г**, C_4H_9, CH_3, А, В, 107—108, 167—169, 135—136; **д**, *изо*-C_4H_9, CH_3, Б, В, 89—90, 180—181, —; **е**, *изо*-C_5H_{11}, CH_3, В, 102—103, 172—174, —; **ж**, CH_2 = $CHCH_2$, CH_3, Б, В, 109—110, 154—155, —; **з**, $C_6H_5CH_2$, CH_3, В, 127—128, 127—129, 133—134; **и**, CH_3, C_2H_5, А, 84—85, 194—195, —; **к**, C_2H_5, C_2H_5, А, Б, 93—94, 193—195, —; **л**, C_3H_7, C_2H_5, А, Б, 73—74, 170—171, —; **м**, C_4H_9, C_2H_5, Б, 56—58, 160—161, —; **н**, *изо*-C_4H_9, C_2H_5, Б, 69—70, 171—173, —; **о**, *изо*-C_5H_{11}, C_2H_5, Б, 68—70, 162—163, —; **п**, CH_2 = CH — CH_2, C_2H_5, Б, 82—83, 170—171, —; **р**, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5, Б, 136—137, 125—127, —; **с**, CH_3, C_6H_5, А, В, 78—79, 182—183, 164—165; **т**, C_2H_5, C_6H_5, А, В, 77—78, 154—155, 184—185; **у**, C_3H_7, C_6H_5, А, Б, В, 89—90, 155—156, 189—190; **ф**, C_4H_9, C_6H_5, А, В, 86—87, 155, 171—172; **х**, *изо*-C_4H_9, C_6H_5, А, 113—114, 170, 190—191; **ц**, *изо*-C_5H_{11}, C_6H_5, А, Б, 91—92, 144—145, 170—171; **ч**, CH_2 = $CHCH_2$, C_6H_5, Б, 114—114, 162—163, 191—192; **ш**, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, Б, 143—144, 163—164, 172—173. А. Б.

61670. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 48. Изучение строения N-замещенных дитиоуретанов. 1. Хирано, Ивацу (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究・第 48 報， N- 置換Dithiourethane 誘導體の構造についての再檢討. その 2 平野弘, 岩津岳夫)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1047—1050 (япон.; рез. англ.)

В α-ацето-γ-оксипропил-(Iа), α-ацето-γ-ацето-оксипропил-(Iб), ацетонил-(Iв)- и фенацил (Iг)-N-(2-метил-4-аминопиримидил-5-метилдитиокарбаматах отсутствует полоса поглощения в ИК-области 5,85 μ, характерная для СО-группы (приведены кривые ИК-спектров). Предполагается, что это вызвано либо смещением полосы, характерной для СО-группы и слиянием ее с полосой С—N-группы (6,0 μ), либо енолизацией в-в. Iв и Iг были синтезированы для сравнения с Iа и Iб из 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина (II), CS_2 и бромацетона (III) или $C_6H_5COCH_2Br$ (IV). Из р-ра 7 *г* хлоргидрата II в 10 *мл* воды приготовлялся спирто-водный р-р II (действием 2,7 *г* NaOH и осаждением NaCl 99%-ным спиртом (25 *мл*). К р-ру II добавлялся 30% водн. NH_3, 4,6 *г* III и 3,5 *г* CS_2. Смесь нагревали несколько часов и упаривали в вакууме; выход Iв 5 *г*. При нагревании Iв с 10%-ной HCl (15 мин.) происходит циклизация. После подщелачивания получают 3-(2′-метил-4′-аминопиримидил(5′))-метил-4-метилтиазол-2-тион, т. пл. 235—236° (разл.; из разб. сп). Аналогично из хлоргидрата 5 *г* II, 2 *г* CS_2 и 5 *г* IV без упаривания смеси в вакууме получают 6 *г* I г, который при нагревании с 10%-ной HCl циклизуется и дает 3-(2′-метил-4′-аминопиримидил(5′))-метил-4-фенил-тиазол-2-тион, т. пл. 260° (разл.; из воды). А. Б.

61671. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 49. Изучение строения N-замещенных дитиоуретанов. 2. Хирано (Vitamin B_1及び諸關係化合物の研究・第 49 報・ N- 置換 Dithiourethane 誘導體の構造についての再檢討・その 2 ・平野弘)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1051—1054 (япон.; рез. англ.)

Как указывалось в части I (см. предыдущий реферат), соединения (Iа) и (Iб) не имеют в ИК-спектре полосы 6,85 μ, характерной для СО-группы. Спектр (Iв) также не содержит этой полосы (приведены кривые ИК-спектров). На этом основании Иосида (см. РЖХим, 1956, 19104) предположил для них фурановую структуру (II).

ZNHCSSCH<($COCH_3$)(CH_2CH_2OR) Iа—в ; ZNCSSC(CH_2(CH_2OR)=CCH_3 III (кольцо)
ZNHCSSCHC(OR) (CH_3)—OCH_2CH_2 II (кольцо); Iа R=H, б R=$COCH_3$,
в R=C_2H_5; I—III Z=—CH_2—C=C(NH_2)N=C(CH_3)N=CH (кольцо)

Показано, что при нагревании с HCl происходит циклизация I с образованием (**III**), что исключает возможность фурановой структуры. **Iб** получен из α-ацето-γ-оксипропил-N-(2-метил-4-аминопиримидил-(5)-метилдитиокарбамата, т. пл. 180° (разл.; из разб. сп.). Ацетат 3(2′-метил-4′-аминопиримидил-(5′))-метил-4-метилтиазол-2-тиона (ацетат SB_1) (из **Iб** с 1%-ной HCl, т. пл. 124—125°, т. разл. 172° (из сп.); **Iв** получен из 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина, α-хлор-γ-этоксипропана и CS_2, т. разл. 255° (из сп.). α-Ацето-γ-этоксипропил-N-(2-метил-4-аминопиримидил-(5)-метилдитиокарбамат (из **Iв** с 10%-ной HCl), т. пл. 168° (из разб. сп.). А. Б.

61672. Изучение витамина B_1 и связанных с ним соединений. 50. Реакция витамина B_1 с алкилтиосульфатами. Ивацу (Vitamin B_1 及び諸關係化合物の研究・第 50 報・Vitamin B_1とAlkyl Thiosulfate との反應について・岩津岳夫），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1115—1117 (япон.; рез. англ.)

При нагревании аллитиамина (**I**) в течение 5 мин. при 50° с р-ром Na_2SO_3 выделяется диаллилдисульфид, после экстракции которого из водн. слоя путем высаливания NaCl получают тиаминдисульфид (**II**), т. пл. 177° (разл.; из эф. +сп.). Путем подкисления HCl водн. слоя и добавки KCNS получают роданистоводородную соль тиамина, т. пл. 187° (из воды). Путем добавки к водн. слою аллилтиосульфата натрия (**III**) вновь получают маслянистый продукт, который вторично отделяют экстракцией эфиром, а к водн. р-ру добавляют 30%-ную H_2O_2, NaCl и бензилтиол (**IV**). Получают тиаминбензилдисульфид (**V**), т. пл. 154° (разл.; из этилацетата). При нагревании 0,5 *г* **V** в течение 5 мин. при 70° с р-ром Na_2SO_3 (0,2 *г* в 5 *мл* воды и 3 *мл* спирта) получают 0,1 *г* дибензилдисульфида, т. пл. 71° (из сп.) При смешивании Na-соли тиаминтиола (**VI**) (из 1 *г* хлоргидрата тиамина и 3,5 *мл* 10%-ного NaOH в 10 *мл* H_2O) с **III** (0,6 *г* в 5 *мл* воды) выделяется диаллилдисульфид, после экстракции которого водн. слой насыщается NaCl; получено 0,5 *г* **II**, т. пл. 177° (разл.). Если в р-цию брать больше **III** (1 *г*) и к водн. слою добавить 30%-ной H_2O (0,4 *мл*), NaCl и **IV** (0,4 *г* в 1,3 *мл* NaOH), получается **V**, т. пл. 154° (разл.; из этилацетата). Предполагается, что имеют место р-ции: **VI**+**III**⇄**I**+Na_2SO_3; **I**+Na_2SO_3⇄$RSSO_3Na$+CH_2=$CHCH_2SNa$; **VI**+$RSSO_3Na$⇄**II**+ +Na_2SO_3; **III**+CH_2=$CHCH_2SNa$⇄$(CH_2$=$CHCH_2S)_2$+ +Na_2SO_3. А. Б.

61673. О специфичной зависимости активности витамина B_1 от химического строения. Сообщение X. О получении некоторых антагонистов витамина B_1. Дорнов, Харгесхеймер (Über die Darstellung einiger Vitamin B_1-Antagonisten. Zur Strukturspezifität des Vitamins B_1, X. Mitteilung. Dornow Alfred, Hargesheimer Alfred), Chem. Ber., 1955, **88**, № 10, 1478—1484 (нем.)

С целью получения более сильных антагонистов витамина B_1 (**I**), чем известные бутилтиамин (**II**), гетеровитамин B_1' (**III**) и др., синтезированы бромгидраты: 4-метил-5-β-оксиэтил-N-(2′-бутил-4′-оксипиримидил-5′)-метилтиазолийбромид-моногидрата (**IV**), 4-метил-5-β,γ-диоксипропил-N-(2′-бутил-4′-аминопиримидил-5′)-метилтиазолийбромида (**V**), 4-метил-5-β, γ-диоксипропил-N-(2′-бутил-4′-оксипиримидил-5′)-метилтиазолийбромида (**VI**), 2-метил-3-β-оксиэтил-N-(2′-метил-4-оксипиримидил-5′)-метилпиридинийбромида (**VII**), 2-метил-3-β-оксиэтил-N-(2′-бутил-4′-аминопиримидил-5′)-метилпиридинийбромида (**VIII**) и 2-метил-3-β-оксиэтил-N-(2′-бутил-4′-оксипиримидил-5′)-метилпиридиний-бромидмоногидрата (**IX**). Взаимодействием **II**, **V**, **III** и **VIII** с HBr (к-той) получены соответственно **IV**, **VI**, **VII** и **IX**. При конденсации 2-бутил-4-амино-5-бромметилпиримидинбромгидрата (**X**) с 4-метил-5-β,γ-диоксипропилтиазолом (**XI**) или соответственно с 2-метил-3-β-оксиэтилпиридином (**XII**) образуются **V** и **VIII**. Этиловый эфир 2-бутил-4-окси-пиримидинкарбоновой-5 к-ты (**XIII**), образующийся при взаимодействии диэтилового эфира этоксиметиленмалоновой к-ты (**XIV**) с хлоргидратом амидина валериановой к-ты (**XV**), обрабатывают $POCl_3$, полученный этиловый эфир 2-бутил-4-хлорпиримидинкарбоновой-5 к-ты (**XVI**) действием NH_3 превращают в этиловый эфир 2-бутил-4-аминопиримидинкарбоновой-5 к-ты (**XVII**), его при помощи $LiAlH_4$ восстанавливают в 2-бутил-4-амино-5-оксиметилпиримидин (**XVIII**), из которого действием HBr получают **X**. Лишь **VIII** является сильным антагонистом **I**. Р-р 0,4 *г* **III** в 15 *мл* 4 н. HBr нагревают (7 час., 120°), упаривают в вакууме (70°), выход **VII** 63%, т. пл. 203—204° (разл., из абс. CH_3OH). **VI**, **IV** и **IX** получают соответственно из **V**, **II** и **VIII** (0,5 *г* **II** или **VIII** в 10 *мл* 5 н. HBr, 130°) аналогично **VII**, выход **VI** 68%, т. пл. 193—194° (из абс. сп.), выход **IV** 80%, т. пл. 193—194° (при 195° разл., переосаждение из абс. CH_3OH-абс. эф.), выход **IX** 30%, т. пл. 183—184°. К р-ру 0,63 *г* **XII** в 2 *мл* *изо*-C_3H_7OH прибавляют 0,5 *г* **X** (молярное соотношение 3 : 1), выход **VIII** 70%, т. пл. 196—198° (из сп.). Аналогично из **XI** и **X** (молярное соотношение 2 : 1) получают **V**, выход 79%, т. пл. 209—210° (из абс. сп.). К 12,9 *г* **XIV** (0°) прибавляют 8 *г* **XV**, затем 6,6 *г* KOH и 8 *мл* воды (по каплям), получают K-соль **XIII**, выход 84%, т. пл. 68° (из воды); ее подкислением разб. HCl переводят в **XIII**, выход 90%: т. пл. 118° (из сп.); хлоргидрат **XIII**, т. пл. 198° (разл., из абс. сп.). Р-р 3 *г* **XIII** в 15 *мл* $CHCl_3$+ +12 *мл* $POCl_3$ нагревают (4 часа, 90—100°), выход **XVI** 91%. Смесь 3,4 *г* **XVI** (0°) и 40 *мл* абс. спирта, насыщ. при 0° NH_3 оставляют на 12 час. (20—30°), выход **XVII** 96%. К р-ру 0,6 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира прибавляют р-р 1,5 *г* **XVII** в 50 *мл* абс. эфира и затем 1,5 *мл* воды, выход **XVIII** 80%, т. пл. 132° (из лигр.). К р-ру 1 *г* **XVIII** в 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. при 0° HBr, нагревают (3 часа, 100°), выход бромгидрата **X** 89%, т. пл. 168—169°. Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 55239. Г. С.

61674. Витамин D_3-$C^{14}_{(4)}$-бутират. Хунцикер (Vitamin D_3-$C^{14}_{(4)}$-butyrat. Hunziker F.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 917—925 (нем.)

Синтез витамина D_3-$C^{14}_{(4)}$ (**I**) осуществлен, исходя из $C^{14}H_3J$ (1 *мкюри*) и 4-оксахолестен-5-она-3-(**II**); образующийся 3-метил-4-оксахолестен-5-ол-3-$C^{14}_{(4)}$ (**III**) без выделения превращен в холестен-4-он-3-$C^{14}_{(4)}$ (**IV**) и далее в **I** с общим выходом в 1,45%. К реактиву Гриньяра (из 1,49 *г* $C^{14}H_3J$, 0,27 *г* Mg и 24 *мл* эф.) прибавляют за 20 мин. 4,07 *г* **II** в 10 *мл* эфира и 10 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, получают 4,46 *г* кристаллов (главным образом **III**), которые кипятят 2 часа с 250 *мл* 4% KOH в CH_3OH, после очистки на Al_2O_3 с вымыванием петр. эфиром (ПЭ) получают 2,53 *г* **IV**; его разбавляют 2,19 *г* стабильного **IV** и превращают в енолацетат холестенона-$C^{14}_{(4)}$(**V**) (Westphal U., Chem. Ber., 1937, **70**, 2128). 4,86 *г* **V** в 225 *мл* эфира и 625 *мл* CH_3OH восстанавливают 5 *г* $NaBH_4$ в 125 *мл* CH_3OH (0°, 1 час., затем 6°, 20 час., кипячение 2 часа), добавляют 19 *мл* 38% HCl, кипятят 1 час, получают 4,4 *г* кристаллов, которые в р-ре ПЭ очищают на Al_2O_3, вымывают ПЭ

1,14 *г* эпихолестерина-$C^{14}_{(4)}$, т. пл. 140—141° (из CH_3OH), затем эфиром 3,17 *г* холестерина-$C^{14}_{(4)}$, который превращают в бензоат (Б), выход 3,8 *г*, т. пл. 146—148°, $[\alpha]^{26}D$— 16,5±1°(*с* 0,842; хлф.). 3,92 *г* Б в 20 *мл* ПЭ и 20 *мл* бензина бромируют (неактивный Б— с 1,7 *г* N-бромсукцинимида, 5 *мг* перекиси бензоила, 85°, 7 мин.; активный Б бромируется лишь при освещении 250 *вт* лампой в тех же условиях), фильтруют при 10°, фильтрат упаривают при 35°, получают 5,04 *г* 7-бромхолестерил-$C^{14}_{(4)}$-бензоата. Отщепление HBr с 25 *мл* диметиланилина (140°, 1 час., в вакууме) и омыление кипячением с 40 *мл* 5%-ного KOH в CH_3OH и 40 *мл* C_6H_6 (45 мин.) приводят к 7-дегидрохолестерину-$C^{14}_{(4)}$ (**VI**), очищ. через 3,5-динитробензоат (ДНБ). Эфирный р-р 1,51 *г* **VI** облучают (60 мин., атмосфера N_2) Hg-лампой и получают 1,57 *г* смолы, которую ацилируют 1,5 *г* 3,5-динитробензоилхлорида в смеси диоксан-пиридин (по 5 *мл*, 63 часа, в темноте под вакуумом), продукт хроматографируют на Al_2O_3 (pH 4,3), вымывают ПЭ, получают 0,4 *г* ДНБ **I**, т. пл. 131,5—132,5° (из ПЭ), $[\alpha]^{25}D+93,3\pm2°$(*с* 0,564; хлф.). 115 *мг* ДНБ **I** омыляют 1 час смесью диоксана и 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH (по 4 *мл*), получают 85 *мг* **I**: обработкой его 1 *мл* масляного ангидрида в 3 *мл* пиридина (63 часа, в вакууме) с очисткой на Al_2O_3 получают бутират **I**, выход 43 *мг*, т. пл. 63—65°, $[\alpha]^{25}D+39,2\pm2°$(*с* 0,315, хлф.). УФ-спектр соответствует 92% содержанию. В. М.

61675. Изучение высших сложных алкановых эфиров α-аминокислот. Н о г у т и, Х и р о н о, К о м э я, Т а н и, Ю к и, Й о с и д а (αアミノ酸の高級アルコールエステルに關する研究・野口順藏,廣野達夫,米谷清正,谷久也,結城平明,吉田道雄),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 11, 894—895 (япон.)

Хлоргидрат лаурилового эфира глицина (**I**) приготовлен 2 методами: 1) глицин (**II**) (5 *г*) и 15 *г* лаурилового спирта (**III**) обрабатывают HCl (газ) (8 час., 100°). Осадок промывают эфиром. Получают **I**, т. пл. 95° (из воды и CH_3OH). В случае применения аланина (**IV**) и лейцина трудно отделить продукт р-ции от **III**; 2) хлоргидрат этилового эфира **II** (10 *г*) и 13,3 *г* **III** обрабатывают HCl (газом) (1 час., 95°), после охлаждения добавляют $CH_3COOC_2H_5$, фильтруют и промывают водой. Выход **I** 6,0 *г*. По методу 2 получены также хлоргидрат октилового эфира **II**, т. пл. 67—70°, и хлоргидрат октилового эфира **IV**, т. пл. 48—52°. Хлоргидрат метилового эфира **II** (5 *г*) и 16 *г* цетилового спирта дают 8 *г* хлоргидрата цетилового эфира **II**, т. пл. 99—100°. 20 *г* этерифицированного абс. CH_3OH хлоргидрата DL-аланина действием 29,6 *г* лаурилового спирта превращают в 12,9 *г* хлоргидрата лаурилового эфира аланина, т. пл. 82—83°. Эти высшие алкиловые эфиры обладают значительной поверхностной активностью.

Chem. Abstrs, 1955, 7490. Koji Nakanishi.

61676. Синтез DL-треонина. И д з у м и, К о н и с и (DL-Threonineの合成·泉美治,小西信一郎),日本化學雜誌, Никон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 957—959 (япон.)

Разработано идущее с хорошим выходом одностадийное превращение этилового эфира α-фенилазоацетоуксусной к-ты (**I**) в треонин (**II**), содержащий 80% *трео*-формы. 21 *г* $NaNO_2$ в 80 *мл* воды добавляют к 25,5 *г* $C_6H_5NH_2$, 300 *мл* воды, 63 *мл* 36%-ной HCl (5°, выдержка 30 мин.), добавляют 1 *г* эмульгатора, 65 *г* CH_3COONa, 39 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. Р-р размешивают 4 часа, фильтруют, промывают 1—2 *л* воды, сушат и кристаллизуют из 50 *мл* CH_3OH, получают **I**. Вместе с осадком из маточного р-ра получают 52 *г* **I**, т. пл. 75—80°. 50 *г* **I** в 100—200 *мл* CH_3OH восстанавливают 17,5 *г* скелетного Ni (60°, 30—60 *ат*, 2—3 часа). Смесь фильтруют, упаривают в вакууме, добавляют 100 *мл* воды и кипятят 8 час.; 2 раза экстрагируют 20 *мл* C_6H_6. Водн. слой упаривают до 20 *мл*, добавляют 30 *мл* CH_3OH; через 12 час. фильтруют и промывают CH_3OH. Выход смеси обеих форм **II** 15,5 *г*. **II** растворяют в 22 *мл* воды и охлаждают. Через 2 часа осаждается DL-аллоформа **II**. Добавление к фильтрату 100 *мл* CH_3OH дает еще 10 *г* DL-**II**, т. пл. 229°, или 1 *г* DL-аллоформы, т. пл. 253° (из 8 *мл* воды). При восстановлении 1 *г* **I** 2 *г* скелетного Ni в 20 *мл* CH_3OH (50—60°, 1 *ата*) получают 510 *мг* сырого DL-**II**. Восстановление 120 *г* этилового эфира α-этоксиминоацетоуксусной к-ты (**III**) 100 *г* скелетного Ni в 200 *мл* CH_3OH (30—35°, 30 *ат*) дает 58% сырого **II**. Выхода **II** из **III**, указанного ранее в литературе (Adkins, Reeve, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1328), не удалось достичь из-за высокой т-ры восстановления.

Chem. Abstrs, 1955, 7491. Koji Nakanishi.

61677. Об N-тритил-α-аминокислотах и их применении в пептидных синтезах. II. Использование дициклогексилкарбодиимида в качестве конденсирующего агента. А м ь я р, Э м е с, В е л л ю з (Sur les N-trityl α-amino-acides et leurs applications en synthèse peptidique. II. Utilisation du dicyclohexylcarbodiimide comme agent de condensation. A m i a r d G a s t o n, H e y m e s R e n é, V e l l u z L é o n), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1464—1465 (франц.)

Использование дициклогексилкарбодиимида (**I**) в качестве конденсирующего агента позволило получить трудно доступные по другим методам (РЖХим, 1955, 40269) пептиды из N-тритиловых производных метионина, триптофана и гистидина. Из полученных ранее (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1956, 43323), N-тритиловых производных D,L-метионина (**II**) D,L-триптофана (**III**) и L-гистидина (**IV**) были синтезированы DL-метионилглицин (**V**), D, L-триптофилглицин (**VI**), L-гистидилглицин (**VII**) и L-гистидил-L-лейцин (**VIII**). В 3 *мл* CH_2Cl_2 растворяют 1,1 *г* $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (**IX**), прибавляют р-р 2,5 *г* **I** в 5 *мл* CH_2Cl_2 и при 0°—3,9 *г* **II**, через 12 час. обрабатывают 0,5 *мл* CH_3COOH, фильтрат промывают 1 н. HCl, водой, 5 н. NH_4OH и водой, удаляют р-ритель и гидролизуют остаток 8 *мл* 20%-ного р-ра KOH в CH_3OH и 2 *мл* воды, кипячением 5 мин. разбавляют 30 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH и экстрагируют хлороформом. Для удаления тритила кипятят с 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH 15 мин. на водяной бане. Прибавляют 20 *мл* воды, фильтрат концентрируют и обрабатывают для кристаллизации **V** спиртом; выход **V**, 71%, т. пл. 240—245° (разл.). Этиловый эфир N-тритил-DL-триптофилглицина (**X**) получен тем же способом из 1,1 *г* **IX** и 4,46 *г* **III**, выход 80%, т. пл. 203° (из толуола). Омылением и детритилированием **X** получен **VI**, выход 80%. N, N^1-дитритил-L-гистидилглицин (**XI**) синтезирован аналогично из 1,1 *г* **IX** и 6,4 *г* N,N-дитритилгистидина (**XII**), выход 80%, т. пл. 155—160° (из толуола), $[\alpha]D+17\pm1°$ (*с* 2; $CHCl_3$). Детритилированием **XII** получен **VII**, выход 92%, т. пл. его гидрата 190° (водн. спирт), $[\alpha]D+25°\pm1°$ (*с* 2; вода). Из 1,6 *г* метилового эфира лейцина и 6,4 *г* **XI** в присутствии 2,5 *г* **I** синтезирован N,N-дитритилгистидил-L-лейцин, выход 86%, и после детритилирования — **VIII**, выход 93%, т. пл. 245° (разл. из спирта), $[\alpha]D+13°\pm1°$ (*с* 2; 1 н. HCl), $[\alpha]D-41,5°\pm2°$ (*с* 1; 0,1 н. NaOH). А. М.

61678. Диирд-*м*-тирозин, три изомерных динитро-*м*-тирозина и некоторые их производные. Д ж е к с о н (Diiodo-*m*-tyrosine, three isomeric dinitro-*m*-tyrosines and some of their derivatives. J a c k s o n E r n e s t L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4860—4864 (англ.)

Изучены продукты иодирования и нитрования *м*-тирозина (I). Показано, что иодирование I (ср. Dickinson, Marshall, J. Chem. Soc., 1930, 2289) приводит к образованию β-(3-окси-4,6-дииодфенил)-DL-аланина (II). Строение II доказано рядом превращений. Ацетилирование II $(CH_3CO)_2O$ + NaOH или смесью $(CH_3CO)_2O$ + + CH_3COOH дает N-ацетил-β-(3-ацетокси-4,6-дииодфенил-DL-аланин, т. пл. 218° (из бзл.-ацетона), который при действии 2 н. NaOH (25°, 5 час.) превращается в N-ацетил-β-(3-окси-4,6-дииодфенил)-DL-аланин (III), т. пл. 200° (из сп.-петр. эф.). III метилированием $(CH_3)_2SO_4$ превращен в N-ацетил-β-(3-метокси-4,6-дииодфенил)-DL-аланин, выход 94%, т. пл. 217—218° (из сп.), который кипячением со смесью CH_3COOH и 5,76 н. H_2SO_4 (3 часа) превращается в β-(3-метокси-4,6-дииодфенил)-DL-аланин, выход 90%, т. пл. 245—246° (разл). Окисление последнего $KMnO_4$ приводит к 3-метокси-4,6-дииодбензойной к-те, т. пл. 235—236°; полученной также встречным синтезом восстановлением 3-метокси-4,6-динитробензойной к-ты H_2 над скелетным Ni (для идентификации амина получен 3-метокси-4,6-диацетамидобензойный ангидрид, т. пл. 215—216°) с последующим *бис*-диазотированием и р-цией с иодом и KJ. Р-цией III с *n*-нитробензилбромидом и NaOH получена Na-соль N-ацетил-β-(3-(*n*-нитробензилокси)-4,6-дииодфенил)-DL-аланина, т. пл. 254—255° (из воды); свободная к-та, т. пл. 124—126°, затем 229—230° (воздушносухая), этиловый эфир (получен азеотропной отгонкой воды из р-ра к-ты в спирте + $CHCl_3$ в присутствии *n*-толуолсульфокислоты), т. пл. 215° (из сп.). Аналогичной этерификацией III с последующей р-цией с *n*-толуолсульфохлоридом получен этиловый эфир N-ацетил-β-(3-*n*-толуолсульфонилокси-4,6-дииодфенил)-DL-аланина (IV), т. пл. 133—134° (из бзл.-петр. эф.). Не удалось получить этиловый эфир N-ацетил-β-(3-(*n*-метоксифенокси)-4,6-дииодфенил)-DL-аланина р-цией IV с *n*-метоксифенолом. При нитровании I (4 *г*) смесью 40 *мл* конц. H_2SO_4 + 8 *мл* воды + 8 *мл* 40%-ной HNO_3 при —5° получена смесь 3 изомерных β-(3-оксидинитрофенил)-DL-аланинов (Vа — в), разделенных в виде Ва-солей и кристаллизацией из воды; получено 1,6 *г* Vа, т. пл. 234° (разл.), 0,8 *г* Vб, т. пл. 235—236° (разл.), и 0,3 *г* Vв, т. разл. 197° (со взрывом). Ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ + NaOH получены соответственно Na-ацетил-Vа, т. пл. 200—201°, N-ацетил-Vб, т. пл. 210—211°, N-ацетил-Vв, т. пл. 194—195° (все из воды). Метилированием N-ацетил-Vа и N-ацетил-Vб диазометаном получены соответствующие метиловые эфиры (VIа, VIб) изомеров N-ацетил-β-(3-метоксидинитрофенил)-DL-аланина, т. пл. 128—129° (из бзл.-петр. эф.) и т. пл. 172—173° (из CH_3OH). Кипячением VIа и VIб с H_2SO_4 + CH_3COOH получены изомеры β-(3-метоксидинитрофенил)-DL-аланина, т. пл. соответственно 234—235° (разл.; из воды) и 231—232° (разл. из воды). При окислении последних щел. $KMnO_4$ образуются 3-метокси-2, 6-динитробензойная и 3-метокси-4,6-динитробензойная к-ты с т. пл. 202—203° и 188—189°. Восстановление VIб H_2 на скелетном Ni приводит к образованию 3-ацетамидометоксиамино-гидрокарбостирила, т. пл. 245—246° (строение точно не установлено). Этерификацией N-ацетил-Vа (кипячение с абс сп., $CHCl_3$ и *n*-толуолсульфокислотой) получен его этиловый эфир, т. пл. 145—146° (из этилацетата), а из него р-цией с *n*-толуолсульфохлоридом, а затем с *n*-метоксифенолом— этиловый эфир N-ацетил-β-(3-(*n*-метоксифенокси)-динитрофенил))-DL-аланина, выход 23%, т. пл. 135° (из сп.-петр. эф.). **С. А.**

61679. Концевые группы поли-α-аминокислот. Села, Берджер (The terminal groups of poly-α-amino acids. Sela Michael, Berger Arieh), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1893—1898 (англ.)

Поли-α-аминокислоты (ПАК) получены полимеризацией (П) ангидридов N-карбокси-α-аминокислот. На основании измерения кол-ва концевых групп в ПАК определялась средняя степень П (СП). Получение при гидролизе ПАК α,5-замещ. гидантоин-3-уксусных к-т указывает на образование в процессе П производных мочевины:

$$X(COCHRNH)_mH + CONHCHRCOO \rightarrow X(COCHRNH)_m \times$$
$$\times\ CONHCHRCOOH \xrightarrow{H^+} (m-1)\,HOOCCHRNH_2 +$$
$$+\ OCNHCHRCONCHRCOOH,$$

где XH(X = R_2N,OR) инициатор полимеризации. Общее количество карбоксильных групп на 1 аминокислотный остаток (А) определялось титрованием CH_3ONa в $HCON(CH_3)_2$, кол-во аминогрупп (В) титрованием $HClO_4$ в CH_3COOH или р-ром $HClO_4$ в диоксане в $HCON(CH_3)_2$ и по Ван-Слайку. Число карбоксильных групп смежных с уреидогруппой (U) определялось по кол-ву гидантоин-3-уксусных к-т колориметрически с пикриновой к-той. Кол-во замещ. карбоксильных групп (С) определялось из ур-ния $C + (A - U) = B + U$; $СП = 2/(A + B + C)$, когда инициатор H_2O, то С = 0. Ангидрид N-карбокси-L-фенилаланина, выход 92%, т. пл. 95—96° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ — 25,0° (*c* 9; в $HCN(CH_3)_2$). Ангидрид N-карбокси-DL-фенилаланина, выход 88%, т. пл. 60° (из смеси этилацетат-петр. эф.). Бензиловый эфир карбонил-*бис*-ε, N-карбобензокси-L-лизина (I) получен прибавлением 20%-ного р-ра $COCl_2$ в 15 *мл* толуола и 12 *мл* 6 н. NaOH при —5 — 0° к 15 *г* хлоргидрата бензилового эфира ε-карбобензокси-L-лизина в 15 *мл* 2 н. NaOH и 20 *мл* толуола. Выход 86%, т. пл. 138° (из толуола и C_6H_6), $[\alpha]^{20}D$—12,0° (*c* 8; в лед. CH_3COOH) Карбобензоксигруппы отщеплены 33%-ным р-ром HBr в лед. CH_3COOH при ~20°, выход бромгидрата бензилового эфира α, N, α′, N′-карбонил-*бис*-L-лизина 72%; хлороплатинат, т. пл. 205—207°. При гидрировании над Pt/C получен α, N, α′, N′-карбонил-*бис*-L-лизин (II), т. пл. 235—240° (переосажден из воды CH_3OH); хлороплатинат, т. пл. 199—201° (из водн. CH_3OH). L, L-α,5-ди-(4-аминобутил)-гидантоин-3-уксусная к-та получена кипячением (1 час) I со смесью HCl (к-та)-лед. CH_3COOH (1 : 1), выход 95%, т. пл. 214—216°, $[\alpha]^{20}D$ —50,7° (*c* 3; в воде), или упариванием р-ра II в HCl (к-та); хлороплатинат, т. пл. 235°. Получены: поли-DL-фенилаланин, без р-рителя в вакууме 10^{-4} СП 45; поли-L-фенилаланин П без р-рителя или в диоксане с водой или диэтиламином в качестве инициаторов, растворим в горячей $Cl_2CHCOOH$, не растворим в $HCON(CH_3)_2$, CH_3COOH и феноле, при гидролизе HCl (к-та) колич. образуется фенилаланин. СП 26—39; поли-DL-орнитин, СП 31; поли-L-аспарагиновая к-та из полибензилового эфира поли-L-аспарагиновой к-ты. П инициирована этиловым эфиром L-тирозина, СП 10; поли-L-лизин из поли-ε-карбобензокси-L-лизина, П производилась в C_6H_6, $HCON(CH_3)_2$, диоксане и без р-рителя инициировалась водой, диэтиламином или этиловым эфиром L-тирозина, СП 11—35; поли-DL-аланин получен П без р-рителя или в диоксане, СП 20—38; поли-L-пролин, СП 35. Из гидролизата поли-L-фенилаланина извлечением этилацетатом выделена L, L-α,5-дибензилгидантоин-3-уксусная к-та, т. пл. 212° (переосаждена из спирта водой). Из гидролизата поли-DL-фенилаланина получена α,5-дибензилгидантоин-3-уксусная к-та, т. пл. 225° (из сп.). Из гидролизата поли-DL-аланина выделена α,5-диметилгидантоин-3-уксусная к-та, т. пл. 135—140° (из петр. эф.). Карбонил-*бис*-DL-аланин-*н*-бутиламид получен нагреванием 1 мин. этилового эфира карбонил-*бис*-DL-аланина в бутиламине, т. пл. 225° (пикриновая р-ция положительна). Соль метилового эфира карбокситриглицина с метиловым эфиром триглицина получена действием CO_2 на метиловый эфир триглицина в р-ре $CHCl_3$,

проба с пикриновой к-той отрицательна. Отрицательную пробу также дают пептиды лизина, **II**, карбонилбисаланин и карбонилбисфенилаланин. Бензиловый эфир карбонилбислизина, этиловый эфир карбонилбисаланина и его дибутиламид, а также карбонил-(глицин)-(глицилглицин) дают положительную р-цию с пикриновой к-той. Б. Т.

61680. Полимеры некоторых основных и кислых α-аминокислот. Оверелл, Петров (Polymers of some basic and acidic α-amino-acids. Overell Brian G., Petrow Vladimir), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 232—236 (англ.)

Описан синтез полимеров и кополимеров L-лизина, L-глутаминовой к-ты и L-тирозина. Полимеры получают из карбобензокси (КБЗ) и ацетил производных ангидридов N-карбоксиаминокислот с последующим отщеплением блокирующих групп обработкой смесью HBr и CH_3COOH при 50° или $\sim$20°. В описанных условиях не происходит расщепления цепи полипептида, циклизации и рацемизации. Для получения O-КБЗ-L-тирозина (**I**) к р-ру 9 *г* L-тирозина в 100 *мл* н. NaOH добавляют р-р 6,25 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 25 *мл* воды и после растворения 8,6 *г* карбобензоксихлорида (20 мин., 0°) через 20 мин. подкисляют конц. HCl и размешивают еще 2 часа, т. пл. **I** 215° (разл.; из воды). Ангидрид O-КБЗ-N-карбокси-L-тирозина (т. пл. 106°) получают при обработке **I** $COCl_2$ в диоксане. Ангидрид O-ацетил-N-карбокси-L-тирозина (т. пл. 119—121°, выход 79%) получают при нагревании до 40—50° 8 *г* O-ацетил-N-КБЗ-L-тирозина в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 11 *мл* $SOCl_2$. Полимеризацию ангидридов проводят: а) в диоксане (3,6 *мл* на 1 моль ангидрида в присутствии 0,033 *экв* NH_3 16 час. при $\sim$20° и еще 6 час. после добавления 1 *экв* 0,16 н. HCl); б) в C_6H_6, насыщ. H_2O (кипячение 12 час.); в) в пиридине (6 дней, $\sim$20°). Описаны следующие производные полиаминокислот (в скобках указаны выход полимера в % и р-ритель, примененный при получении): амид поли-(γ-бензилового эфира-L-глутаминовой к-ты)$_{50}$ (100, диоксан); амид поли-(γ-бензилового эфира глутаминовой к-ты)$_{35}$ (65, диоксан); поли-(O-КБЗ-L-тирозин)$_{104}$ (92, C_6H_6); поли-(O-ацетил-L-тирозин)$_{79}$ (94, C_6H_6); амид поли-(O-ацетил-L-тирозина)$_{32}$ (57, диоксан); поли-(O-ацетил-L-тирозин)$_{19}$ (58, диоксан); амид поли- (1-Σ-КБЗ-*l*-лизин-1-(γ-бензилового эфира L-глутаминовой к-ты)$_{30}$ (89, диоксан);амид поли-(1-Σ-КБЗ-L-лизин-1-O-ацетил-L-тирозина)$_{30}$ (97, диоксан); амид поли-(-3-(γ-бензиловый эфир L-глутаминовой к-ты)-1-O-ацетил-L-тирозина)$_{49}$ (96, диоксан); амид поли-(1-ε-КБЗ-L-лизин-1-(γ-бензиловый эфир глутаминовой к-ты) 1-I-O-ацетил-L-тирозин)$_{30}$ (89, диоксан). После отщепления блокирующих групп получены следующие полимеры (в скобках указаны выход полимера в % и оптич. активность): амид поли-(L-глутаминовой к-ты)$_{50}$ (—, $[\alpha]^{25} D - 83{,}3°$, *c* 1,018; в 2%-ном р-ре $KHCO_3$); амид поли-(L-глутаминовой к-ты)$_{35}$ (54, $[\alpha]^{18} D - 90{,}5°$, *c* 1,026; в 2%-ном р-ре $KHCO_3$); поли-(L-тирозин)$_{104}$ (42, $[\alpha]^{26} D + 40{,}9°$, *c* 1,056; в н. NaOH; поли-(L-тирозин)$_{79}$ (44 $[\alpha]^{25} D + 32{,}2°$, *c* 1,014; в н. NaOH; амид поли-(L-тирозина)$_{32}$ (50, $[\alpha]^{26} D + 33{,}9°$, *c* 1,02; в н. NaOH), поли-(L-тирозин)$_{19}$ (68, $[\alpha]^{26} D + 17{,}8°$, *c* 1,01; в н. NaOH), амид поли-(1-L-лизинбромгидрат-1-(L-глутаминовой к-ты))$_{30}$ (73, $[\alpha]^{15} D - 37{,}9°$, *c* 1,012; в H_2O); амид поли-(1-L-лизинбромгидрат-1-L-тирозина)$_{30}$ (60, $[\alpha]^{23} D - 19{,}5°$, *c* 1,046; в H_2O); амид поли-(3-(L-глутаминовой к-ты)-1-L-тирозина)$_{49}$ (47, $[\alpha]^{25} D - 40{,}6$, *c* 1,014; в 2%-ном р-ре $KHCO_3$); амид поли-(1-L-лизин-1-(L-глутаминовая к-та-1-L-тирозин))$_{30}$(50, $[\alpha]^{20} D - 35{,}7$, *c* 1,016; в н. NaOH). К р-ру 1,85 *г* 1′-бензил-L-гистидина в 7,5 *мл* н. NaOH при 0° приливают 1,3 *г* карбобензоксихлорида и 7,5 *мл* н. NaOH, через 20 мин. фильтруют, подкисляют и получают 1′-бензил-N-карбобензокси-L-гистидин с выходом 66%, т. пл. 216° (из пиридина). Получить поли-L-гистидин не удалось. Е. Ч.

61681. О количестве циклических α-аминных связей аминокислот в некоторых белках. Гаврилов Н. И., Иоанисиани П. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1802—1812

При электровосстановлении (ЭВ) производных дикетопиперазинов (ДП) имеют место две р-ции: в случае аминоацил-ДП образуются пиперазиды пептидов; в случае амидинных производных ДП ЭВ сопровождается образованием свободных пиперазинов и отщеплением пептидов, конечная аминогруппа которых может быть определена газометрич. методом. ЭВ проводилось на ртутном подвижном катоде по методу Гаврилова и Кoпериной (Ж. общ. химии, 1947, **17**, 955, 1651). Изменение методики касается формольного титрования (см. РЖХимБХ, 1956, 15158) и определения $N—NH_2$ газометрич. методом в микромодификации (РЖХим, 1954, 47727). ЭВ были подвергнуты желатина (**I**), глиадин (**II**), казеин (**III**), эдестин (**IV**), пластеин из **III** (**V**) и грамицидин С (**VI**). Количественно установлено соотношение между азотом ДП, находящихся в молекулах различных белков, и азотом трипептидов (ТП). Соотношение между ДП и ТП в различных белках следующее: **I** —1 : 1, **II** — 1 : 1, **III**—3 : 4, **IV** — 2 : 3, **V** — 1 : 2 и **VI** (димер) — 2 : 2. Найдено следующее кол-во (в %) $N—NH_2$ от общего (в скобках —сколько должно было бы образоваться при наличии амидинной связи в структуре белков): **I**—17,9 (11,8), **II**—17,6—(13,8), **III**—14 (15,3), **IV**—13,9 (13,8), **V**—14,4 (16,2), **VI** — 13,9 (16,1). Соответственно N ДП в % к общему N найдено 27,6: 46,8; 31,03; 30,9; 23,1 и 40,0. Методики, примененные для анализа гидролизатов белков до и после ЭВ, были проверены на искусств. смеси аминокислот, отвечающей составу **III**. Формольное титрование с потенциометром необходимо проводить при первичной нейтр-ции от pH 6,0 до 9,0 после прибавления H_2CO. При наличии лизина и NH_3 газометрич. метод не дает надежных результатов. Большую часть связей в белках авторы причисляют к амидинным. З. Н.

61682. Синтез DL-β-оксиглутаминовой кислоты. Идзуми, Кониси (DL-β-Hydroxy glutamic acid の合成・泉美治，小西信一郎），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, № 960—961 (япон.)

β-Оксиглутаминовая к-та (**I**) синтезирована с хорошим выходом из диэтилового эфира ацетондикарбоновой к-ты (**II**). 21,6 *г* $NaNO_2$ в 80 *мл* воды добавляют по каплям к 29,4 *г* анилина в 90 *мл* 36%-ной HCl и 400 *мл* воды (5°, выдержка 30 мин.). Добавляют 1 *г* эмульгатора, 60 *г* **II** и 130 *г* CH_3COONa и 4 часа энергично размешивают. Масло отделяют, а остаток 2 раза экстрагируют 100 *мл* эфира. Масло и эфир смешивают, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, насыщ. р-ром NaCl, сушат и удаляют эфир. Выход масла 81 *г*. Масло растворяют, при нагревании, в 40 *мл* CH_3OH и ставят в лед на 2 месяца. Осадок фильтруют и промывают петр. эфиром. Выход диэтилового эфира α-фенилазоацетондикарбоновой к-ты (**III**) 35 *г*. Из маточного р-ра после затравки получают еще 12 *г* **III**. 10 *г* **III** восстанавливают 10 *г* скелетного Ni в 50 *мл* CH_3OH (60 *ат*, 2 часа). Выпаренный фильтрат кипятят 4 часа с 15 *мл* 36%-ной HCl и 15 *мл* воды, растворяют в 40 *мл* воды, добавляют 10%-ный NaOH до щел. р-ции, 3 раза экстрагируют 50 *мл* C_6H_6, чтобы удалить анилин. К водн. слою добавляют 15 *мл* 36%-ной HCl и упаривают. Остаток растворяют при нагревании в 50 *мл* CH_3OH, фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме. Остаток кипятят 2 часа с 5 *мл* конц. HCl, охлаждают, насыщают HCl (газом), оставляют 12 час. во льду. Осадок промывают 2 *мл* HCl. Получают 3,8 *г* хлоргидрата **I**. Очистка: хлоргидрат **I** (3,8 *г*) растворяют в 20 *мл* воды, осветляют углем,

упаривают в вакууме, насыщают HCl (газом) и ставят в лед на 12 час. Выход 53%, т. пл. 194°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 7491. Koyi Nakanishi.

61683. Экспериментальные данные и модельные структуры молекулы инсулина. Лоу (Experimental data and model structures for the insulin molecule. Low Barbara W.), Nature, 1953, **172**, № 4390, 1146—1147 (англ.)

Учет последовательности чередования аминокислотных остатков и размеров элементарной ячейки молекулы инсулина (I) приводит к двум вариантам модельной структуры I в виде плотной упаковки четырех параллельных α-спиральных цепей (двух цепей *A* и двух —*B* (Sanger F., Tuppy H., Biochem. J., 1951, **49**, 481; РЖХим, 1954, 16453) — с поперечным, сечением в виде эллипсов с различными эксцентриситетами и взаимным расположением цепей типа **II** и **III**.

B B / *A A* — **II**; *B* / *A A* / *B* — **III**

Если ограничиться только правыми (или только левыми) α-спиралями и межмолекулярными расстояниями и валентными углами в модельном пептиде — N,N′-диглицилцистине (Yakel H. L., Hughes E. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 6302), то образование S—S-связи внутри цепи *A* (в положениях 7 и 11) должно вызвать значительные изменения валентных углов и межатомных расстояний в пептидном хребте α-спирали. Применение ранее предложенной автором π-спирали вместо α-спирали сводит эти изменения до минимума. Критикуются ранее предложенные α-спиральные модели I (РЖХим, 1956, 50956; РЖХим Бх,1955, 15192), как использующие неточные межатомные расстояния вдоль пептидной цепи. У. Х.

61684. Химический состав масла семян «*Rosa rubiginosa* L.» Каттанео, Карман-де-Сюттон (Composicion quimica del aceite de semilla de «*Rosa rubiginosa* L.». Cattaneo Pedro, Karman de Sutton Germaine), An. Asoc. quim. argentina, 1954, **42**, № 2, 108—114 (исп.; рез. англ.)

Из семян «*Rosa rubiginosa* L.» (Аргентина) выделено 6,6% высыхающего масла, n^{15} 1,4830, иодное число 173,4, ЧО 190,8, кислотное число 3,6, всего к-т 94,5%, неомыляемых 1,47%. Состав к-т (моль %): миристиновой 0,5; пальмитиновой 1,8, стеариновой 1,5, олеиновой 6,5, линолевой 73,3, линоленовой 16,4. Л. П.

61685. Синтетическая кристаллическая кокарбоксилаза. Росси-Фанелли, Сегре, Силиправди, Силипранди (Cocarbossilasi sintetica cristallina. Rossi-Fanelli A., Segre A., Siliprandi D., Siliprandi N.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 4, 173—178 (итал.; рез. англ.)

Описаны свойства тиаминдифосфата (ТДФ) — синтетич. кристаллич. кокарбоксилазы (РЖХимБХ, 1955, 16330) $C_{12}H_{18}O_7N_4P_2S\cdot 3H_2O$, т. пл. 213—214°; хлоргидрат (ХТДФ·$0,5H_2O$), т. пл. 241—243°. Приведены кривые УФ-спектров хлоргидрата ТДФ при разных pH, кривые ИК-спектров ХТДФ и хлоргидрата тиаминмонофосфата (ХТМФ), кривые потенциометрич. титрования хлоргидрата тиамина. ХТДФ, ХТМФ и ТДФ, фотографии кристаллов ХТДФ и ТДФ и результатов хроматографирования и электрофореза смесей. Оптимум стабильности р-ров ХТДФ 0°, pH 5,5. Г. В.

61686. Химия хмеля. Часть VI. Структура когумулона. Говард, Татчелл (The chemistry of hop constituents. Part VI. The structure of cohumulone. Howard G. A., Tatchell A. R.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2400—2405 (англ.)

Изучено строение когумулона (I) ($C_{20}H_{28}O_5$, масло, $[\alpha]$ *D* — 195° в CH_3OH), выделяемого из хмеля вместе с гумулоном (II) (РЖХим, 1954, 14712; 1956, 49143) (противоточный метод с изооктан-фосфатным буфером, pH 7,2, содержащим 15% CH_3OH). При гидролизе I 1 н. NaOH (кипячение 1,5 часа в токе N_2) в различных опытах выделены ацетон, изомасляный альдегид (в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, выходы 1,9 и 18% соответственно) и 4-метилпентеновая-3 к-та, как и в случае **II**, а также когумулиновая к-та (**III**) (88%, подкислением при 0° щел. гидролизата), $C_{14}H_{20}O_4$, т. пл. 79—80° (из циклогексана), р*K* 3,9 (водн. сп.). ИК-спектр, μ: 3,00 с., 3,89 с., 6,13 с., 6,30 с., 7 00 с., 7,31 ср., 7,65 ср., 7,82 с., 7,92 с., 8,02 с., 8,53 сл., 8,85 сл., 9,20 с., 9,75 сл., 10,35 ср., 10,9 сл., 11,57 сл. **III** по свойствам и строению подобна гумулиновой к-те (**IV**) из **II** (Harris и др., J. Chem. Soc., 1952, 1906), но содержит на 1 CH_2-группу меньше в боковой цепи. При гидрировании **III** в CH_3OH с Pt из PtO_2 она поглощает 1 моль H_2 и дает дигидрокогумулиновую к-ту (**V**) $C_{14}H_{22}O_4$ выход 74%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH).

III R=$(CH_3)_2C{=}CH$; R′=H+OH
VIII R=$(CH_3)_2CHCH_2$; R′=O

VII

В двух случаях гидрирования **III** было получено в-во $C_{14}H_{24}O_3$, выход 46%, т. пл. 162—163°, р*K* 6,0 (водн. сп.), вероятно 2-изобутил-4-окси-5,3′-метилбутилциклопентандион-1,3 (в оригинале 4-окси-5,3′-метилбутилциклопентандион-1,3. *Прим. реф.*); не изменяется при кипячении с 1 н. NaOH; быстро восстанавливает 1 моль KJO_4. При окислении **V** NaOBr выделены $CHBr_3$ (60%) и изомасляная к-та (60%), следовательно, **I** отличается от **II** содержанием изобутирильной боковой цепи вместо изовалерильной. **V** поглощает 1 моль KJO_4; после гидролиза кипячением с 2 н. NaOH, р-ции с 2,4-динитрофенилгидразином и хроматографич. разделения получены 2,4-динитрофенилгидразоны: 3-метилбутанона-2 (20%) и 6-метилгептанона-2 (34%); в щел. остатке найдены изомасляная к-та. Озонолиз **I** и **II** ($CHCl_3$, 23 мин., —58°) с последующим восстановлением Zn-пылью и отгонкой продуктов р-ции в р-р 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl привел к 2,4-динитрофенилгидразонам ацетальдегида (20—30%) и ацетона (**VI**) (127—130°). Образование первого ранее не отмечалось (Carson, J. Amer. Chem., Soc., 1951, **73**, 4652) и объяснения не находит; выход **VI** указывает на присутствие двух изопропилиденовых групп в молекуле **I** и **II**. При озонолизе **III** и **IV** выделен только **VI** (86 и 89% соответственно). При гидрировании в CH_3OH с 5%-ным $PdCl_2$ **I** поглощает 3 H_2; после отделения катализатора р-р взбалтывают с воздухом, причем поглощается 10 *г*; выпариванием р-ра получают пурпурные кристаллы когумулохинона (**VII**), $C_{15}H_{20}O_5$, выход 47%, т. пл. 72—73° (из CH_3OH); с *o*-фенилендиамином образует азин, т. пл. 129—130°. Окисление **VII** NaOBr(0°) ведет к изокохумулиновой к-те (**VIII**), $C_{14}H_{20}O_4$, т. пл. 118° (из CH_3OH), которая при кипячении с 2 н. NaOH (20 мин., N_2) дает 3,3-метилбутилциклопентантрион-1,2,4 (**IX**), полученный раньше при аналогичной обработке **II**; строение **IX** окончательно не доказано. Восстановительное расщепление C—C-связи у **I** допущено по аналогии с такой же р-цией в ряду сеннозидов (Stoll и др., Helv. chim. Acta, 1950, **33**, 313). Часть V см. РЖХим, 1954, 39581. В. З.

61687. Исследования по химии грибов. Часть II. Доказательство строения флавиолина (2,5,7-триокси-1,4-нафтохинона) посредством синтеза три-

O-метилфлавиолина. **Дэйвис, Кинг, Робертс** (Studies in mycological chemistry Part II. Proof of the constitution of flaviolin (2 : 5 : 7-trihydroxy-1 : 4-naphthaquinone) by a synthesis of tri-O-methylflaviolin. Davies J. E., King F. E., Roberts John C.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2782—2786 (англ.)

Описан синтез изомерных 2,5,7- (I) и 3,5,7-метокси-1,4-нафтохинонов (II). Показано, что I идентичен три-O-метилфлавиолину. γ-2,4-диметоксифенилмасляная к-та (III) циклизацией превращена в 5,7-диметокситетралон-1 (IV); р-ция Пфейфера—Гессе и последующее метилирование привели к I. Хлорангидрид 3,5-диметоксибензойной к-ты (V) различными путями превращен в γ-3,5-диметоксифенилмасляную к-ту (VI). Лучший путь: при р-ции V с бензиловым эфиром Na-этан-1,1,2-трикарбоновой к-ты (VII) и последующем каталитич. дебензилировании образуется 3,5-диметоксибензоилэтантрикарбоновая к-та (VIII); при декарбоксилировании VIII получена β-3,5-диметоксибензоилпропионовая к-та (IX), далее превращенная в VI и затем в II. Из 40,7 *г* резорциндиметилового эфира и 29,75 *г* янтарного ангидрида в 193 *мл* $C_6H_5NO_2$ с 75 *г* $AlCl_3$ (2 дня, ~20°) получена β-2,4-диметоксибензоилпропионовая к-та, выход 45—85%, т. пл. 146—147° (из сп.); при восстановлении по Клеменсену или по Кижнеру-Вольфу дает III выход соответственно 57 и 37%, т. кип. 152—154°/0,1 *мм*, т. пл. 45—47°. 3 *г* III добавлено к смеси 12 *г* P_2O_5 и 10 *мл* сиропообразной H_3PO_4 (165°) выход IV 4,5%, т. кип. 120—124°/0,1 *мм*, т. пл. 66—68° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 246° (разл.; из хлф.-CH_3OH). При р-ции 2,8 *мл* 10%-ного р-ра NaOH с 2,5 *г* IV и 5 *г* *п*-нитрозодиметиланилина в 50 *мл* спирта (2 дня, ~20°) получен 2,4-*бис*-*п*-диметиламинофенилимино-1,2,3,4-тетрагидро-5,7-диметокси-1-оксонафталин $C_{28}H_{30}O_3N_4$ (X), выход 47%, т. пл. 179—182° (разл.; из бзл.-петр. эф.). 2,5 *г* X в 60 *мл* 30%-ной H_2SO_4 кипятили 1 час., полученный неочищ. 2-окси-5,7-диметокси-1,4-нафтохинон (0,3 *г*) после кипячения (15 мин.) с 4 *мл* 3%-ного р-ра HCl (газ) в CH_3OH и хроматографирования из C_6H_6 на Al_2O_3 (проявление C_6H_6, C_6H_6+10% эф. и C_6H_6+2% сп.) дал 85 *мг* I. Р-р 13,3 *г* V в 100 *мл* C_6H_6 добавлен к р-ру 16,9 *г* VII в C_6H_6; смесь кипятили 0,5 часа; полученное вязкое масло гидрировано в спирте+этилацетат с Pd/C, затем с Pd/$SrCO_3$, продукт кипятили 0,5 часа в 2 н. NaOH, выход IX 63%, т. пл. 104—106° (из разб. CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 156—158°. Восстановление IX (аналогично получению III) привело к VI, выход 32%, т. пл. 58—60° (из петр. эф.). Смесь 3 *г* VI и 8 *мл* 75%-ной H_2SO_4 нагрета (1 час, 100°), получен 6,8-диметокситетралон-1 (XI), выход 30%, т. пл. 62—64° (из петр. эф.); ДФГ, т. пл. 214—216° (разл.; из хлф.-CH_3OH); дианил (аналогичный X), выход 77%, т. пл. 206—208° (разл.; из бзл.-петр. эф.). После гидролиза 1,8 *г* дианила XI кипячением с 40 *мл* 30%-ной H_2SO_4 и метилирования (аналогично I) получен II, выход 60 *мг*, т. пл. 197—199° (из бзл.-петр. эф.). Получены также: 2-(3,5-диметоксифенил)-этанол, т. кип. 126—130°/0,1 *мм*, 112—116°/0,01 *мм*; 2-(3,5-диметоксифенил)-этилбромид, т. кип. 90—110°/0,05 *мм*. Приведены данные УФ-спектров I и II. Часть I см. РЖХим, 1955, 9604. А. Л.

61688. Красящие вещества растения *Garcinia morella* Часть 1. Бринги, Шах, Венкатараман (The colouring matters of *Garcinia morella:* Part I. Bringi N. V. Shah K. H., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 4, B135—B152 (англ.)

Дан обзор работ по изучению красящих в-в из околоплодников *Garcinia morella*. Хроматографированием полученного ранее «мореллина» (Rao B. S., J. Chem. Soc., 1937, 85, 3) на флорексе XXX выделены: мореллин (I) $C_{33}H_{36}O_7$, т. пл. 158—160° (из CH_3OH), изомеризующийся при хроматографировании в изомореллин (II), т. пл. 120—121° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{28}$ —623° (*с* 1,006, хлф.) и дезоксимореллин (III) $C_{33}H_{40}O_6$, т. пл. 126° (из 80%-ного сп.), $[\alpha]_D^{28}$ — 557° (*с* 1,064; хлф.). Максим. выход I достигается перколяцией околоплодников C_6H_6 на холоду. I изомеризуется в II в щел. и кислых р-рах. I и II дают монометиловые эфиры, т. пл. 156—158° и 141—143° (из гексана), первый при действии HCl переходит во второй. Моно-*п*-тозильные производные I и II, т. пл. 184—186° и 161—163° (из ацетона+гексан). Моно-*п*-бензолсульфонильное производное I, т. пл. 157—159°. I и II дают один и тот же диацетат, т. пл. 178° (из $CH_3 \cdot OH$), разлагающийся при хранении. Описанные ранее тетраацетильное производное и диметиловый эфир I получить не удалось. I и II содержат одну фенольную и одну енольную OH-группы. Моно-2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 205—206° (из сп.-этилацетата). Конденсация I и II с $NH_2OH \cdot HCl$ приводит к аморфным продуктам, содержащим 1—3 атомов N. С *о*-фенилендиамином и бензиламином I и II также дают аморфные продукты. Каталитич. восстановлением I (Pd/$CaCO_3$, обработанный $(CH_3COO)_2Pb$, или Pd/$CaCO_3$) получены: дигидро-I, т. пл. 125—126° (из гексана); тетрагидромореллин (IV), т. пл. 167—169° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —84° (*с* 2,1; хлф.); гексагидро-I, т. пл. 95—97°, $[\alpha]^{28}D$ +37° (*с* 1,65; хлф.); октагидро-I, масло. При восстановлении в кипящем спирте со скелетным Ni (Mozingo, Spencer, Folkers, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1859) I и II дают один и тот же продукт $C_{33}H_{48}O_7$, т. пл. 110—111°. IV и тетрагидроизомореллин, т. пл. 159—160° (из CH_3OH), дают один и тот же монометиловый эфир., т. пл. 174—175° (из CH_3OH). IV образует монооксимангидрид $C_{33}H_{41}O_6N$, т. пл. 192—193° (из CH_3OH), и дибромид, т. пл. 195—197° (из CH_3OH). При действии на IV HCl (газ) в CH_3COOH (30 сек.) образуется хлорид, т. пл. 150—151° (из гексана). Гидрирование монометиловых эфиров I и II вычисленным объемом H_2 приводит к тетрагидропроизводным, т. пл. 137—138° (из гексана) и 146—147° (из CH_3OH). После гидролиза I водно-спирт. р-ром KOH идентифицированы ацетон, CH_3CHO и C_2H_5CHO. Окисление I $KMnO_4$ в щел. среде дало ацетон, HCOOH и α-оксиизомасляную к-ту. Сделан вывод о наличии в I 2,2,-диметилхроменового ядра) III образует монометиловый эфир, т. пл. 113° (из петр. эф.), моно-*п*-тозильное производное, т. пл. 163—164° (из ацетона-гексана), моноацетат, т. пл. 156° (из разб. CH_3OH), и тетрагидропроизводное, т. пл. 171—172° (из CH_3OH). Восстановлением III по Мозинго получено в-во $C_{33} \cdot H_{48-50}O_6$, т. пл. 114—115° (из CH_3OH). III так же чувствителен к действию щелочи, как I. С *о*-фенилендиамином III не вступает в р-цию; с $NH_2OH \cdot HCl$ дает аморфный продукт. При сплавлении III со щелочью образуются флороглюцин, изовалериановая и гомофталевая к-ты. Р. Т.

61689. Изучение лимонина. VI. Синтез некоторых производных лимонина. Фудзита, Хиросэ (リモニンの研究・第6報・リモニンの二，三の新誘導體・藤田穆，廣瀬良男），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 4, 365—367 (япон.; рез. англ.)

Лимонин (I) (1 *г*) в 20 *мл* 0,1 н. NaOH обрабатывают 30 *г* 3%-ной NaHg (20°, 3 часа), фильтруют. Фильтрат подкисляют и нагревают. Выход дигидролимонина 50%, т. пл. 273—274° (из CH_3COOH), $[\alpha]^2 D$ +25° (ацетон). I (1 *г*) в 120 *мл* 96%-ного спирта и 3 *г* $CH_3 \cdot COONa$ с 2 *г* иода в 30 *мл* спирта (через 5,5 часа р-р упаривают) дает 0,8 *г* дегидролимонина, т. пл. 312° (из ацетона) $[\alpha]^{25}D$ —133,6° (ацетон). Из 0,2 *г* I, 0,45 *г* хлоргидрата NH_2OH и 0,5 *г* CH_3COONa (1 час.

водяная баня, разбавление водой) получают оксим **I** (**II**), т. пл. 255°, $[\alpha]^{25}D$ — 126,6°. Нагревая 30 мин. 0,1 *г* **II** с 2,5 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* 20%-ной H_2SO_4 получают **I**, т. пл. 293° (из ацетона). **I** (600 *мг*) омыляют 200 *мг* KOH и 20 *мл* CH_3OH; CH_3OH отгоняют и добавляют 350 *мг* иода, 15 *мл* воды и 350 *мг* KJ, за 15 мин. добавляют поочередно: 2 н. NaOH, 1 *г* Na_2CO_3 и 10%-ную HCl. Получают 500 *мг* лимонной к-ты, т. пл. 291—292° (из разб. ацетона).

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 50407. K. Kitsuta.

61690. Хроматография на бумаге продуктов расщепления природного меланина и тирозинмеланина посредством H_2O_2. Николаус (Cromatografia su carta dei prodotti di demolizione con H_2O_2 di melanine naturale e della tirosinomelanina. Nicolaus Rodolfo A.), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 5—6, 659—664 (итал.)

Выделен меланин (М) каракатицы (см. РЖХим, 1954, 27012), радужной оболочки глаз свиней, меланосаркомы человека, опухоли мыши, шерсти пуделя, волос, а также тирозиномеланин (ТМ), полученный с тирозиназой (pH 8,1). Для очистки М кипятят конц. HCl, промывают водой, спиртом, разбавляют равным объемом воды, центрифугируют и промывают водой, ацетоном и эфиром. Окисление всех образцов М (24 часа) в 2 н. Na_2CO_3 посредством H_2O_2 (1 : 1) приводит к образованию пирролтрикарбоновой-2,3,5 к-ты (**I**), обнаруживаемой хроматографией на бумаге (р-ритель вода-CH_3·COOH-бутанол, восходящий ток). Проявление р-ром $HSO_3C_6H_4N_2Cl$ и затем 20%-ным NaOH — красное пятно, R_f 0,43 (РЖХим, 1956; 6807); одновременно образуется другое неидентифицированное в-во (R_f 0,55). Наименьшее кол-во **I** дает окисление ТМ. Л. Я.

См. также: Углеводы и родств. соед. 63485. Терпены 61416, 61464—61466. Стероиды 17847 Бх, 18010 Бх, 18093 Бх. Алкалоиды 61568, 62817, 62927, 62957, 62958; 18266 Бх, 18268 Бх. Витамины 62961, 62964, 62970; 17845 Бх, 18027 Бх, 18028 Бх, 18031 Бх, 18033 Бх. Антибиотики 62987, 62992, 62993, 62996, 62998; 17872 Бх, 18188 Бх, 18189 Бх, 18192 Бх, 18236 Бх, 18237 Бх. Аминокислоты и белки 61368, 62152, 62815, 63775, 63803; 17924 Бх, 17936 Бх, 17965 Бх, 18189 Бх. Др. природн. в-ва 63338; 17844 Бх, 17858 Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

61691. Конференция по макромолекулярной химии в Цюрихе. Урбанекий (Symposoium z zakresu chemii makromolekularnej w Zurychu. Urbanski T.), Wiadom chem., 1955, **9**, № 12, 662—667 (польск.)

61692. О неорганических полимерах. Берлин А. А., Паршин В. П., Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 1, 44—51

Обзор Библ. 88 назв. Ю. Л.

61693. Проблемы макромолекулярной химии. Сент-Дьёрдьи (Probleme der Makromolekularchemie. Szent-Györgyi Albert), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 1—3 (нем.)

Действием трипсина молекулы миозина могут быть разложены на меньшие молекулы двух видов — *H*-меромиозин и *L*-меромиозин, присутствие которого в миозине обусловливает явления контракции в протеинах. Мол. веса исследованных миозина, *H*- и *L*-меромиозинов составляют соответственно 840 000, 232 000 и 96 000. Действием мочевины *L*-меромиозин может быть расщеплен на меньшие молекулы мол. в. ~5000. Так как мочевина не вызывает разрыва ковалентных связей, но разрушает только водородные связи, то автор делает вывод, что молекулы миозина не являются макромолекулами в строгом смысле, но представляют собой агломераты небольших молекул, связанных электрич. силами. Ю. Л.

61694. О статистике необратимых процессов в гибких цепных молекулах. Накада, Икэда (鎖狀分子の不可逆過程の統計について・中田修，池田勇一)，物生論研究， Буссэйрон кэнкю, 1953, № 67, 1—16 (япон.; рез. англ.)

Рассматриваются различные способы усреднения конфигурационных функций и ур-ние вращательной диффузии для свободно сочлененных гибких цепных молекул из N звеньев. Длина каждого звена-связи может меняться от некоторого фиксированного значения q_{λ_0} до $q_{\lambda_0}+dq_\lambda$, где $dq_\lambda \ll q_\lambda$. Рассмотрено составление якобиана перехода от $3N$ связанных декартовых координат цепочки к f независимым криволинейным координатам (координаты центра тяжести и углы между связями), при котором необходимо сначала учитывать изменение q. Учет только f независимых угловых координат соответствует заданию f-мерной поверхности в $3N$-мерном конфигурационном пространстве. Задание dq_λ дает нам толщину этой поверхности, что соответствует учету упругих колебаний связей. Дается общее выражение для ур-ния вращательной диффузии в независимых переменных. Ур-ние диффузии может быть записано только через угловые переменные, если считать dq_λ малой величиной. Обсуждены работы Кирквуда (Kirkwood J. G. и др., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 329; 1946, **14**, 51) и указано на неточность вычисления в них якобиана в пространстве независимых переменных и тензора диффузии макромолекулы. При обычной т-ре нельзя пренебрегать возбуждением колебаний связей типа дебаевских волн вдоль цепочек. Учет квантовых эффектов может привести к тому, что якобиан окажется функцией от углов и т-ры. Тогда статистика цепочки не является статистикой марковского процесса и необходим другой статистич. аппарат. Учет кинетич. энергии при усреднении конфигурационных функций не приводит к изменению результата. Ю. Г.

61695. Статистические свойства цепей в решетке. Тэрамото, Курата, Тюдзё, Судзуки, Тани, Кадзикава (Statistical properties of lattice chains. Teramoto E., Kurata M., Chûjô R., Suzuki C., Tani K., Kajikawa T.), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 11, 953—959 (англ.)

С целью исследования влияния объемных эффектов на размеры полимерных цепей рассмотрены конфигурации: а) двумерной цепи с углами между связями 90° (до $N=20$) (N—число связей), б) двумерной цепи с углами 0°, 90° и 180°, обладающими равной вероятностью (до $N=8$) и в) трехмерной цепи с углами 90° (до $N=8$) (N — число звеньев в цепи). Рассматриваются три модели цепи: 1) цепь без объемных эффектов (марковская цепь), 2) цепь, конструируемая звено за звеном с учетом объемных эффектов, которая может быть приближенно сведена к марковской, и 3) реальная цепь с объемными эффектами, которая не является марковской. Исключая перекрывания первого порядка (а для цепи б и второго порядка), авторы получили следующие

ф-лы для числа разрешенных конфигураций Ω_N: а) $\Omega_N=3{,}578\cdot 1{,}618^N$,) б) $\Omega_N=1{,}743\cdot 2{,}836^N$, в) $\Omega_N=$ $=1{,}743\cdot 3{,}791$, которые хорошо согласуются с числом реально осуществляющихся конфигураций. Это показывает, что для рассмотренных ими цепей перекрываниями более высоких порядков можно пренебречь. Функции распределения для расстояния R между концами цепи типов 2 и 3 во всех случаях значительно отличаются от распределения Бернулли (справедливого в отсутствие объемных эффектов). О. П.

61696. Реальная конфигурация цепной молекулы в растворе и гидродинамические свойства. О т, Д е р ё (Propriétés hydrodynamiques des solutions diluées de polystyréne dans différents solvants. O t h J e a n, D e s r e u x V i c t o r), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 884—888 (франц.; рез. итал., нем., англ.)

Изучено осмотич. давление, вязкость и светорассеяние ряда фракций полистирола. Проверена гипотеза эквивалентной сферы. Интерпретация данных по вязкости, как зависящих от р-рителя, находится в соответствии с теорией Флори о реальной конфигурации полимерной цепи в р-ре. Резюме авторов.

61697. Общие методы определения массы и размеров макромолекул. С а д р о н (Méthodes générales de détermination des masses et dimensions des macromolécules. S a d r o n C h a r l e s), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 529—534; Ind. plast. mod., 1956, 8, № 5, 43—47 (франц.)

Обзор. Ю. Л.

61698. Координирование различных методов определения молекулярных весов. Ш у л ь ц (Die Koordinierung der verschiedenen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung. S c h u l z G ü n t h e r V i c t o r), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 523—536 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

При координации различных методов определения мол. весов необходимо разрешить проблемы связанные: 1) с абс. точностью метода и 2) с типом «среднего», даваемого методом. С теоретич. точки зрения наибольший интерес представляют два средних $\overline{P}_n$ и $\overline{P}_w$. Однако не каждый эксперим. метод дает точно одно из этих средних. Коллигативные методы дают степень полимеризации $\overline{P}$, которая больше или меньше $\overline{P}_n$. Криоскопия и эбуллиоскопия дает для полимеров, которые не являются исключительно чистыми, $\overline{P}<\overline{P}_n$. Методы осмометрии при применении мембран, проницаемых при степени полимеризации $x>2$, дают $\overline{P}>\overline{P}_n$. В настоящее время наибольшую точность дают методы ультрацентрифугирования и диффузии в комбинации с вискозиметрией. Если калибровочная кривая установлена этими методами, то становится возможным определить $\overline{P}_\eta$ — среднее с точностью $\pm 2\%$. Указанные методы дают значительную точность потому, что требуют измерений только механич. величин (и т-ры), используя универсальные константы. Метод светорассеяния связан со значительными трудностями, обусловленными необходимостью выбора абс. стандарта. Среднее значение $\overline{P}$, получаемое из светорассеяния, приблизительно эквивалентно $\overline{P}_w$ или $\overline{P}_\eta$. Чтобы точно определить $\overline{P}_n$ или $\overline{P}_w$, необходимо значение полной функции распределения. Описан метод соответствующей обработки данных. Резюме автора.

61699. Определение молекулярных весов и молекулярновесового распределения из реологических измерений. Э д е л ь м а н (Die Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung aus rheologischen Messungen. E d e l m a n n K u r t), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 484—496 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Применение классич. методов определения мол. весов, основанных на термодинамич. положениях, к высокополимерам, становится проблематичным, так как измеряемые величины определяются рядом реологич. факторов. Используя разработанные Умштеттером теоретич. положения, автор доказывает, что вязкость р-ров высокополимеров определяется молекулярным размером, молекулярной формой и молекулярной жесткостью. Для определения молекулярного веса из вискозиметрич. данных необходимо решить ур-ние с этими тремя неизвестными величинами. Это становится возможным при определении температурной зависимости вязкости, концентрационной зависимости вязкости и зависимости вязкости от градиента скорости. Необходимым ур-нием является следующее: $M=KC/G$. Здесь $K=3RT(d\ln\eta/d\ln T)/M$, C—кон-ция минимума или максимума на кривых зависимости вязкости от конц-ии и G — крит. градиент скорости, т. е. градиент в точке перегиба на кривой течения. На примере целлюлозы, каучука и полиакрилнитрила описана эксперим. процедура и вычисление мол. веса. Преимущество этого метода заключается, как показывается прямолинейностью кривых течения, в том, что кроме материальных констант, зависящих от мол. веса, из наклона линии можно сделать выводы относительно полидисперсности материала. Резюме автора.

61700. Определение молекулярного веса волокнообразующих полимеров при помощи метода мономолекулярных пленок. Н а з и н и, А м б р о з и н о, Т р о с с а р е л л и (Peso molecolare di alti polimeri da fibra con la tecnica dei film monomolecolari. N a s i n i A n t o n i o G., A m b r o s i n o C a r l o, T r o s s a r e l l i L u i g i), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 625—631 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Метод мономолекулярных пленок применен для определения среднечисленных мол. весов некоторых волокнообразующих полимеров. Приведены данные для найлона 66, полученные из кривых зависимости поверхности от давления. Результаты сопоставлены с результатами определений методами вязкости и светорассеяния. Резюме авторов.

61701. Фракционирование и определение молекулярных весов и молекулярновесового распределения полиэтилена. С о ч ч и, Л а н ц а в е к к ь я (Frazionamento, determinazione del peso molecolare e della curva di distribuzione per un campione di polietilene. S o c c i M., L a n z a v e c c h i a G.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 497—499 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описана методика и результаты фракционирования полиэтилена двумя методами: с использованием двух различных р-рителей (ксилол и тетралин) при изменении т-ры р-ра или при постоянной т-ре с изменением соотношения р-рителя и нерастворителя. Мол. веса вычислены из вискозиметрич. данных, используя ф-лу Хувинка и константы Гарриса, справедливые для ксилольных р-ров полиэтилена при 75°. Так как последняя фракция была полностью растворима только при 80°, а измерения были проведены также в тетралине при 75°, предложен метод для перевода доступных констант в другие константы, справедливый для различных т-р или р-рителей. Значения констант были найдены из измерений на нефракционированных образцах, что вносит определенную ошибку при их применении к отдельным фракциям. Описан метод пересчета констант K для каждой фракции. Справедливость метода иллюстрируется на примере двух фракционирований полимера, когда применение неисправленной константы K приводит к получению двух различных кривых распре-

делении, но введение исправленного значения K согласно предложенному методу дает совпадающие кривые. Резюме авторов.

61702. Фракционирование поливинилацетата путем распределения между двумя растворителями. Ригамонти, Меда (Il frazionamento dell'acetato di polivinile mediante distribuzione fra due solventi. Rigamonti Rolando, Meda Elia), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 457—469 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Метод распределения среди двух р-рителей широко применяется в настоящее время для разделения различных в-в. Основная трудность применения его к полимерам состоит в нахождении пары р-рителей для полимера, несмешивающихся друг с другом. Для проверки применимости метода был выбран поливинилацетат и как пары р-рителей некоторые сопряженные смеси, находящиеся в равновесии друг с другом — тройные системы бензол — этанол—вода и бензол — метанол — вода. С этими смесями при различных соотношениях объемов были определены коэфф. распределения фракционированных образцов поливинилацетата мол. в. 20 000—170 000. Смеси с этанолом оказались менее селективными в отношении фракционирования. Значения коэфф. распределения являются низкими, т. е. спиртовая фаза экстрагирует малое кол-во в-ва. С учетом полученных данных были проведены два следующих цикла фракционирования путем повторных экстракций: 1. Противоточное распределение согласно Крейгу. 2. Повторная экстракция р-ра в бензольной фазе последовательной обработкой спиртовой фазой. Второй цикл хотя и не дает достаточно четкого разделения из-за отсутствия эффекта противотока, но позволяет провести экстракцию фракций низкого мол. веса. Теоретич. изучение противоточного метода обработки спиртового экстракта бензольной фазой показало нецелесообразность практич. применения этого метода из-за того, что в силу малости коэфф. распределения кол-во полимера, экстрагируемого при очередной обработке, будет очень малым. Первый метод разделения, изученный теоретически и практически, позволяет провести фракционирование на фракции с узким распределением по мол. весам. Продукт мол. в 36 780 был разделен на 10 фракций с мол. в. от 111 000 до 27 000. Резюме авторов.

61703. Полиакрилаты. III. Зависимость между вязкостью и молекулярным весом и молекулярновесовое распределение для полиэтилакрилата. Сумитомо, Хатихама (アクリル酸エステル樹脂に關する研究 · 第 3 報 · ポリアクリル酸エチルのアセトン溶液粘度ニ分子量關係ならびに分子量分布 · 住友宏, 八浜義和), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymars, 1953, **10**, № 104, 544—550 (япон.)

Полиэтилакрилат, полученный полимеризацией в присутствии перекиси бензоила, методом дробного осаждения разделен на 35 фракций. $[\eta]$ в ацетоне определялась при помощи вискозиметра Оствальда. Среднечисленные значения степени полимеризации P пяти фракций измерены осмотич. методом. Установлена зависимость: $[\eta]=4{,}19\cdot10^{-3}P^{-0{,}66}$ (в единицах 100 *мл* на 1 *г*). Анализ дифференциальной кривой распределения и сравнение ее с модельными кривыми (Schulz G. V., Phys. Z. Chem., 1939, **B43**, 25,47) показывают, что наиболее вероятным механизмом обрыва цепи при полимеризации этилакрилата является соединение растущих цепей. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 50996. И. П.

61704. Деформация макромолекул в потоке и ее влияние на знак динамического двойного лучепреломления раствора полимера. Фрисман Э. В., Цветков В. Н., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 1, 42—45

Из предложенной авторами ранее (РЖХим, 1955, 39899) теории эффекта формы в динамич. двойном лучепреломлении р-ров полимеров следует, что роль этого эффекта возрастает с ростом мол. веса M полимера. Поэтому в р-ре полистирола (I), для которого собственная анизотропия отрицательна, а анизотропия формы положительна, знак динамич. двойного лучепреломления Δn может зависеть от M. С целью проверки этого исследовано динамич. двойное лучепреломление р-ров двух фракций I ($M\approx3\cdot10^5$ и $8\cdot10^6$) в диоксане (разность показателей преломления сухого I и р-рителя равна 0,18). Для первой фракции Δn линейно растет с ростом градиента скорости g и имеет отрицательный знак. Для второй фракции Δn при малых g положительно и растет пропорционально g, а при дальнейшем возрастании g Δn проходит через максимум и затем становится отрицательным. Авторы объясняют изменение знака Δn возникновением отрицательного фотоэластич. эффекта, роль которого растет с ростом g. При малых g существенную роль играет эффект формы, что указывает на асимметрию формы макромолекулы. Отношение динамооптич. постоянной $[n]$ к характеристич. вязкости $[\eta]$ резко зависит от M: для двух фракций $[n]/[\eta]$ равно соответственно $-1{,}86\cdot10^{-10}$ и $+23\cdot10^{-10}$. О. П.

61705. Динамическое двойное лучепреломление в растворах фракций высокомолекулярного полистирола. Цветков В. Н., Саввон С. М., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 2, 348—358

В универсальном динамооптиметре исследовано динамич. двойное лучепреломление р-ров фракций полистирола (I) в бензоле в интервале мол. весов M от 1 до $5\cdot10^6$. Полученные результаты вполне согласуются с данными, полученными ранее (РЖХим, 1956, 16288) для толуольных р-ров I более низкого M. Характеристич. значения (при нулевых градиентах и конц-иях) углов ориентации и двойного лучепреломления монотонно возрастают с M образцов в колич. соответствии с ориентационной теорией эффекта Максвелла. С. Ф.

61706. О внутренней вязкости цепных макромолекул. Серф (Sur la viscosité interne des macromolécules en chaînes. Cerf Roger), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 496—498 (франц.)

Уточняется понятие внутренней вязкости, введенное автором (РЖХим, 1956, 16289) для модели макромолекулы, предложенной в работе Рауза (РЖХим, 1954, 42804). На основе этого развивается общая теория динамич. двойного лучепреломления р-ров полимеров. Рассматривается два предельных случая: 1) внутренняя вязкость макромолекулы мала; этот предельный случай соответствует эффекту деформации; 2) внутренняя вязкость велика; при этом каждая конфигурация молекулы ведет себя так, как если бы она была твердой, и главную роль играет ориентационный эффект. Общая теория показывает, что случаи 2 и 1 соответствуют очень малой и очень большой вязкостям р-рителя, что подтверждается опытом. С. К.

61707. Характеристические вязкости полиэлектролитов. Полиакриловая кислота. Флори, Остерхелд (Intrinsic viscosities of polyelectrolytes. Poly-(acrylic acid). Flory Paul J., Osterheld Jean E.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 8, 653—661 (англ.)

Определены характеристич. вязкости $[\eta]$ водн. р-ров полиакриловой к-ты (I) в присутствии $NaCl$, Na_2SO_4, $CaSO_4$ и $CaCl_2$ и при различных степенях нейтрализации i. Измерения производились при помощи вискозиметра Уббелоде при различных скоростях сдвига γ от 2000 до 200 сек.$^{-1}$, что позволило провести экстраполяцию к $\gamma=0$. Критич. т-ра смешения (θ-точка) р-ра I с $i=0{,}333$ в 1,245 M водн. р-ре $NaCl$ равна $32\pm3°$. $[\eta]$ в θ-точке для этой системы в пределах ошибок опыта совпадает с $[\eta]$ в θ-точке ($30\pm1°$), для р-ра

неионизованной **I** в чистом диоксане, что позволяет установить соответствие между невозмущенными взаимодействием с р-рителем конфигурациями соли **I** в водном р-ре и **I** в органическом р-рителе. Определены также $[\eta]$ р-ров **I** в других указанных выше системах и при помощи ф-лы $\alpha^3 = [\eta] / [\eta]_0$ вычислены факторы α^3, характеризующие изменение размеров цепи из-за взаимодействия с р-рителем. Для р-ров фракции с мол. весом $M = 7{,}68 \cdot 10^5$ в водн. р-ре NaCl при $i = 1{,}00$; 0,333 и 0,100 $\alpha^5 - \alpha^3 \sim \sim 1/S^*$, где S^* — ионная сила р-ра. Наклоны соответствующих прямых слегка убывают с ростом i и значительно меньше наклонов, предсказываемых теорией (РЖХим, 1954, 10374). Авторы объясняют это расхождение уменьшением средней активности ионов из-за большого заряда полимерной цепи. В системах с N_2SO_4 ($M = 8 \cdot 10^{-5}$, $i = 0{,}100$) α^3 те же, что в системах с NaCl (при тех же S^*), а в системах с $CaSO_4$ и $CaCl_2$ (M и i те же) — меньше, чем в системах с NaCl, что авторы объясняют более сильным электростатич. взаимодействием 2-валентных катионов с заряженной макромолекулой. Во всех случаях $\alpha^5 - \alpha^3 \sim 1/S^*$. Обсуждается справедливость теории Доннана и указывается, что макромолекула изменяет свою конфигурацию так, чтобы уменьшить большое различие конц-ий подвижных ионов в области, занимаемой молекулой, и вне ее. Указывается также, что даже в чистых водн. р-рах (без добавления электролитов) макромолекулы далеки от полной вытянутости. О. П.

61708. О вязкости и структурной вязкости растворов и эмульсий каучука. Шурц (Über Viskosität und Strukturviskosität von Kautschuklösungen und -emulsionen. Schurz J.), Österr. Chem.-Ztg, 1954, 55, № 21/22, 301—305 (нем.)

Исследовалась вязкость натурального латекса и р-ров НК. Вязкость 60%-ного латекса не зависит от напряжения сдвига и подчиняется закону Эйнштейна. Р-ры НК в бензоле и толуоле обладают структурной вязкостью. Приведен расчет предельной вязкости по Умштеттеру (Umstätter H. Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Berlin, Springer, 1952). Кривая течения представляется как резонансная кривая. Отношение σ изменения вязкости к изменению градиента скорости течения в момент «резонанса» равно максимуму и зависит от собственной частоты растворенных частиц, т. е. от их размеров. По значению σ находится «крит. перепад скорости» $\hat{D}$, величина которого не зависит от конц-ии р-ра и определяет собой предельную вязкость. С. Л.

61709. О природе структурирования и свойствах концентрированных вискозных растворов. Михайлов Н. В., Завьялова Н. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 1, 97—105

Изучена зависимость общей и структурной вязкости конц. вискозных р-ров от конц-ии едкого натра и от кол-ва щелочи, связанной со свободными ОН-группами ксантогената (γNaOH). С этой целью применялись вискозы с конц-ией целлюлозы от 8 до 14% и различным соотношением NaOH/целлюлоза. Для всех полученных вискоз определены суммарные $\gamma(CS_2+NaOH)$, общая структурная вязкость конц. вискозных р-ров и вязкость разб. р-ров. Потенциометрич. титрованием вискозы азотнокислым серебром с серебряным электродом определена γ (CS_2+NaOH). Установлено, что суммарная $\gamma(CS_2+NaOH)$ зависит от отношения NaOH/целлюлоза, а не от абс. значений конц-ии NaOH в вискозе. Найдено, что максим. величина γ (CS_2+NaOH) для данных вискоз равна 300 при отношении NaOH/целлюлоза 1,3 и что кривые зависимости общей структурной вязкости вискозы от отношения NaOH/целлюлоза имеют минимум. Минимумы общей структурной вязкости конц. вискозных р-ров при отношении NaOH/целлюлоза 1,1—1,3 авторы объясняют замещением ОН-групп щелочью и CS_2, что приводит к резкому уменьшению взаимодействия между макромолекулами ксантогената целлюлозы за счет разрыва водородных связей. Дальнейшее повышение вязкости с увеличением отношения NaOH/целлюлоза происходит вследствие уменьшения растворимости ксантогената. Отсутствие минимума на кривой зависимости вязкости разб. р-ра (0,2%) вискозы от отношения NaOH/целлюлоза, по мнению авторов, происходит из-за взаимодействия между макромолекулами и свертыванием их в клубки. Л. Р.

61710. Диффузия высокополимеров. IV. Опыт по диффузии поливинилацетата. V. Метод определения численного и весового средних молекулярных весов методом диффузии. Хосоно, Сакурада (高分子物質の擴散について．第4報．ポリ酢酸ビニルの擴散試驗．第5報．擴散法による高分子の平均並びに重量數平均分子量の求め方．細野正夫，桜田一郎)，高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, 10, № 94, 76—94 (япон.)

Сообщение IV. Константа диффузии D поливинилацетата в CH_3OH определялась в аппарате Тизелиуса. Получено ур-ние: $D = KM^{-\beta}$, где M — мол. вес полимера, K и β — постоянные для интервала степеней полимеризации 20—3000. Радиус полимерной молекулы, вычисленный из этого ур-ния, совпадает с вычисленным из вязкостной ф-лы Эйнштейна для сферич. формы молекулы. Полученная величина радиуса пропорциональна корню квадратному из степени полимеризации. Сообщение III см. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1,25.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11153. T. Katsurai.

Сообщение V. Даны ур-ния, связывающие среднечисленный ($\overline{M}_n$) и средневесовой ($\overline{M}_w$) молекулярные веса с весовыми долями компонент (c_i) и их коэфф. диффузии (D_i): $\overline{M}_n = K^\alpha / \Sigma c_i D_i^\alpha / \Sigma c_i$, $\overline{M}_w = K^\alpha \Sigma c_i D_i^\alpha / \Sigma c_i$, где K и α — постоянные. Выведены соотношения для определения входящих в эти ур-ния сумм по данным опыта. И. П.

61711. Влияние разветвлений на физические свойства растворов полихлорвинила. Петерлин (The influence of the branching on the physical properties of PVC solutions. Peterlin Anton), Ricerca scient. 1955, 25, Suppl., 553—561 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Измерены вязкость, двулучепреломление в потоке и светорассеяние тщательно фракционированных образцах полихлорвинила. Концентрационная зависимость вязкости и двулучепреломления в потоке показывает аномалии вследствие значительных разветвлений молекул и результирующей ассоциации. Определенные из данных по светорассеянию вторые вириальные коэфф. указывают на значительные колебания в характере взаимодействия р-рителя и растворенного в-ва вследствие различной степени разветвленности фракций. Поэтому не может быть установлено простое соотношение между мол. весом и характеристич. вязкостью. Результаты, полученные на ряде фракций с близким мол. весом, позволяют установить тесную связь между вторым вириальным коэфф. и характеристич. вязкостью.

Резюме автора.

61712. Макроионы. IV. Связь между ионной силой и молекулярными размерами карбоксиметилцеллюлозы. Шнейдер, Доти (Macro-ions. Ionic strength dependence of the molecular properties of sodium carboxymethylcellulose. Schneider Nathaniel S., Doty Paul), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 9, 762—769 (англ.)

Образец карбоксиметилцеллюлозы с мол. весом 440 000 исследован методом светорассеяния, вискозиметрически и с помощью потенциометрич. титрования

(степень этерификации равна 1,15). Найдено, что средний квадрат расстояния между концами макромолекулы в растворе возрастает на 45% с падением ионной силы с 0,5 до 0,005. Полученные данные не совпадают с расчетными величинами. Полученные значения pH—pK в сотни раз превышают значения, предсказанные теорией Германса — Овербика (Hermans J.J., Overbeek J. T.G., Recueil trav. chim., 1941, **67**, 762), и довольно хорошо совпадают с значениями, полученными по теории Катчальского (Katchalsky A., и др., J. Polymer Sci., 1950, **5**, 283). Величина второго вириального коэфф. B в ур-ниях светорассеяния и осмотич. давления зависит от ионной силы, но эта зависимость не может быть объяснена теорией Доннана. В то же время величина B зависит от мол. размеров полиэлектролитов в р-ре; в пределах указанных ионных сил B соответствует величинам для нейтр. полимеров в р-ре. Отсюда делается вывод, что заряды ионов полиэлектролита экранированы зарядами окружающей ионной атмосферы и поэтому не влияют на размеры молекул в р-ре. Основное влияние на размеры макромолекул в р-ре оказывает объем р-рителя, поглощенный макромолекулами в р-ре, а не заряд молекул. Собщение см.III РЖХим, 1956, 57734. А. П.

61713. Определение размера частиц в шелке и целлюлозе путем изучения рентгеновского диффузного рассеяния под малыми углами. Краткий, Пород (Determination of particle size in silk and cellulose by means of the diffuse small angle scattering. Kratky Otto, Porod Günther), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 323—338 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Рассеяние под малыми углами от водн. геля регенерированного шелка может быть удовлетворительно интерпретировано, если предположить наличие удлиненных палочкообразных частиц, сечение которых имеет радиус инерции 31 А. Форма сечения является, очевидно, анизотропной с отношением осей ~1 : 2. Это следует из линейности зависимости Гинье для фактора сечения и из площади сечения, определенной из абс. интенсивностей. Воздушный гель шелка, приготовленный по методике Германса и Платцека для целлюлозы, дает кривую рассеяния, которая отличается от кривой рассеяния образца, набухшего в воде, только в области очень малых углов рассеяния. Эти отклонения могут быть объяснены эффектами взаимодействия частиц. Частицы (мицеллы, кристаллиты) не претерпевают изменений при высушивании. Из данных по рассеянию под малыми углами для волокон сильно набухшей регенерированной целлюлозы можно сделать вывод о пластинчатой форме мицелл со средней толщиной 31А. Рассмотрен вопрос о том, образуются ли мицеллы регенерированной целлюлозы при осаждении из отдельных молекул, или они имеют естественное происхождение (т. е. они стойки к растворению и осаждению). С этой целью изучены и сравнены волокна, приготовленные обычным путем по Германсу и приготовленные из очень разб. щел. р-ров (волокна Зингера). Измерения двойного лучепреломления в потоке позволяют заключить, что эти р-ры содержат целлюлозу в молекулярно-дисперсном состоянии. Поскольку результаты авторов не показали различий между двумя типами волокон, делается вывод о том, что мицеллы целлюлозы в обоих случаях построены из отдельных молекул. Резюме авторов.

61714. Связь между образованием водородной связи к некоторыми свойствами полиамидов. Брилль (Beziehungen zwischen Wasserstoffbindung und einigen Eigenschaften von Polyamiden. Brill R.), Makromolek. Chem., 1956, 18—19, 294—309 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены данные, указывающие на существование водородных связей в полиамидах. В связи с этим обсуждены возможные структуры кристаллич. решетки полиамидов. Рентгеновское изучение структуры полиамидов, проведенное при различных т-рах, показало, что с повышением т-ры для полиамида 66 происходит изменение некоторых параметров решетки, связанное с перераспределением водородных связей. Такой термич. переход имеет место и для полиамида 11 (рислан), но отсутствует у полиамида 6. Стабильность высокотемпературной модификации полиамида 66 обусловлена образованием новых водородных связей за счет вращения участков цепей. Критически рассмотрены работы, объясняющие различия в т-рах плавления полиамидов 6 и 66 и высказано предположение, что это различие обусловлено различиями в структуре полимеров, возникающими только при повышении т-ры. Обсуждена связь между структурой, числом водородных связей и степенью кристалличности полиамидов и механич. свойствами полиамидных волокон. Ю. Л.

61715. Соотношение между свойствами некоторых смолообразных (пластических) материалов и их внутренней структурой. Пуэн (Corrélation entre les propriétés de certains matériaux résineux (plastiques) et leur structure interne. Point J. J.), Sci. et techn., 1955, **13**, № 9-10, 139—143 (франц.)

Рассматривается влияние на свойства кристаллич. полимерных материалов взаимодействий между цепями, кристаллами и сферолитами. С. Г.

61716. К общей дискуссии по кристалличности. Мага (Contribution to the general discussion on crystallinity. Magat M.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 755 (англ.)

Принятая в настоящее время концепция структуры кристаллич. полимеров заключается в том, что они рассматриваются как состоящие из небольших кристаллитов, окруженных аморфными областями. Однако доказательства такого представления весьма неудовлетворительны. Они заключаются единственно в факте, что в полимерах рентгеновские рефлексы расширяются и что, в предположении о совершенстве индивидуальных кристаллитов, возможно определить размер кристаллитов применением ур-ний Дебая — Шерера. Такая структура может быть образована лишь тогда, когда каждый индивидуальный совершенный кристаллит образуется от одного центра кристаллизации. Однако согласно имеющимся в настоящее время данным относительно процессов зародышеобразования в полимерах, такая картина не является правильной, так как в условиях кристаллизации, где число актов зародышеобразования мало и возникающие вследствие этого структуры велики, также наблюдается расширение линий на рентгенограммах, соответствующее формально малым размерам кристаллитов. Эта элементарная 2-фазная теория неудовлетворительна также и потому, что она не дает объяснения своеобразным эффектам, наблюдаемым при изучении рентгеновского рассеяния под большими и малыми углами от кристаллич. полимеров, когда они растягиваются или релаксируют. Из рассмотрения данных, полученных методами рентгеноскопии, спектроскопии, электронной микроскопии и др., а также данных кинетики и механизма кристаллизации, указывающих на длину участков полимерных цепей, входящих в кристаллич. области, можно сделать вывод, что основной единицей структуры является длинный закрученный спирально кристалл, размер которого намного превосходит размер кристаллитов, определяемый по ур-нию Дебая — Шерера. Расширение рентгеновских линий с этой точки зрения обусловлено не малыми размерами кристаллитов, а несовершенством кристаллов вследствие окклюзии неблагоприятно расположенных полимерных цепей в процессе роста кристалла. Различные способы расположения, по которым длинные фибриллярные кри-

сталлы располагаются друг относительно друга, напр. в сферолитах или других структурах («цилиндролитах») дают адекватную картину структуры, объясняющую многие характерные черты кристаллич. полимеров. При рассмотрении деталей морфологии кристаллич. полимеров мы должны заменить концепцию аморфно-кристаллической фазы представлениями о длине и поперечных размерах этих длинных кристаллов, угле и диаметре спиральных образований, взаимном расположении этих длинных кристаллов и степени совершенства или порядка в индивидуальном кристалле, а также кол-ве неупорядоченных цепей на границах кристалла (РЖХим, 1955, 11436). Резюме автора

61717. **Кристаллизация и релаксация напряжения в растянутом невулканизованном каучуке. Тобольский, Браун** (Crystallization and the relaxation of stress in stretched unvulcanized natural rubber. Tobolsky A. V., Brown G. M.), J. Polymer. Sci., 1955, **17**, № 86, 547—551 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовано влияние т-ры и удлинения на падение напряжений в растянутом невулканизованном НК. Изучены удлинения от 50 до 250% и т-ры от —50 до 0°. Зависимость напряжения от времени была получена по методике, описанной ранее (Tobolsky A. V. и др. J. Appl. Phys., 1944, 15, 380). Скорость падения напряжения возрастает с удлинением до удлинений порядка 200%; при больших удлинениях скорость падения напряжения уменьшается за счет больших скоростей кристаллизации при растяжении, приводящих к тому, что при снятии кривых релаксации большая часть образца уже закристаллизована. Нагрев образцов после падения напряжений до нуля (после завершения кристаллизации) приводит к возрастанию напряжений до определенной т-ры, выше которой они снова падают. Максим. напряжение наблюдается при т-ре, близкой к верхней т-ре плавления T_m. Из опытов по изучению напряжений при нагреве определены значения T_m для образцов, закристаллизованных при разных т-рах. Полученные результаты совпадают с данными (Bekkedahl N., Wood L. A., J. Chem. Phys., 1941, 9, 193). Ю. Л.

61718. **Области механико-термических переходов в макромолекулярных веществах, частично закристаллизованных, и их связь с молекулярной структурой. Вольф, Шмидер** (Mechanisch-thermische Umwandlungsbereiche an partiell kristallinen Makromolekularen und ihre Beziehungen zur Struktur. Wolf K., Schmieder K.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 732—754 (нем.; рез. англ.)

В развитие работ авторов по определению модуля кручения G и затухания A как функции т-ры (t) (см. Kolloid. Z., 1952, **127**, 65; РЖХим, 1956, 6990) авторы исследовали кристаллич. высокополимеры. При повышении т-ры кривые $G = f(t)$ показывают снижение G по ступеням, а кривые $A = f(t)$ различные максимумы. При нагревании переохлажденных способных к кристаллизации в-в наблюдается в определенной области т-р после резкого падения вновь повышение величины G с т-рой вследствие рекристаллизации. На основании проведенных опытов и систематич. изменения состава сополимеров удалось показать, что наличие ступенчатого изменения модуля и максимумов затухания обусловлено частично замораживанием или оттаиванием аморфных областей и частично кристаллизацией или растворением их. Последний процесс соответствует изменениям модуля при наивысших т-рах. В целом процесс замораживания (или оттаивания) аморфных областей может привести к возникновению различных ступеней в значении модуля и различных максимумов затухания. Это может быть частично объяснено различиями в структуре молекулярных цепей. Объяснение всех максимумов или ступеней G возможно, если предположить, что аморфные участки цепей находятся в вытянутом состоянии между кристаллитами с различными степенями напряжения. Части цепей, находящиеся под большим напряжением, отмерзают при более высоких т-рах, чем части, находящиеся при более низких напряжениях, так как молекулярная подвижность первых более ограничена. Цепи, чья подвижность в любом случае заторможена (стерически или полярными группами), не могут быть так растянуты в процессе кристаллизации, как более подвижные цепи. Следовательно «спектр» растяжения последних цепей будет шире, чем первых. Кривые для в-в гомог. структуры показывают, как правило, два более или менее заметных максимума затухания и две ступени модулей. Части кривых, соответствующие низким т-рам, связаны с областями молекул, находящимися под низкими напряжениями; части кривых, соответствующие высоким т-рам, связаны с высоконапряженными участками молекул. Поведение в-ва изменяется, если оно не является гомог. и обладает меньшей способностью к кристаллизации. Гипотеза напряжений обсуждена на большом числе измерений, проведенных для различных кристаллизующихся полимеров. Во всех случаях гипотеза соответствует поведению полимера. Резюме авторов.

61719. **Влияние боковых алкильных цепей на температуры перехода аморфных полимеров. Овербергер, Марк** (The effect of alkyl side chains on the transition temperatures of amorphous polymers. Overberger C. G., Mark H.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 562—563 (англ.; рез. франц., итал., нем.)

Рассмотрено влияние боковых алкильных групп на т-ры перехода 2-го рода аморфных полимеров. Резюме авторов.

61720. **Состояние и переходы в поверхностных пленках высокополимеров. Мюллер** (Zustand und Zustandsänderungen in gespreiteten Filmen Hochpolymerer. Müller F. Horst), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 871—883 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обсуждаются гистерезисные явления на диаграммах зависимости поверхностного давления от площади для пленок высокополимеров на жидкостях в области высоких поверхностных давлений. Подчеркивается различие в поведении пленок, образованных из смесей полимеров и сополимеров. Это различие сравнено с поведением протеинов и полиамидов. Сделаны предположения в отношении поведения полимерных пленок, основанные на различиях в структуре полимеров. Предполагается, что выдвинутая гипотеза может быть подтверждена путем исследования графт-полимеров. Резюме автора.

61721. **Физическое свойство волокон из полиэтилентерефталата. Вудс** (Physical properties of polyethylene terephthalate filaments. Woods D. W.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 632—634 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Спряденная из моноволокон полиэтилентерефталата (терилена) пряжа является обычно некристаллич. и почти неориентированной. Вытяжка приводит к появлению заметной кристалличности и высокой ориентации. В этом случае пряжа имеет при ~20° высокий начальный модуль и способность к полному восстановлению после деформации порядка 1%. Исследовано поведение терилена в области деформаций ниже 1% в интервале т-р 20—180° и частот 10^{-3}—10^{4} *гц*. Проведение волокон зависит от молекулярной ориентации и кристаллизации, происходящей в них; в частности, обнаружено смещение «точки перехода второго рода». Для всех исследованных образцов модуль уменьшается с возрастанием т-ры, в результате чего возрастает

разность фаз между направлением и деформацией до достижения нижней части S-образной кривой зависимости модуля от т-ры, после чего разность фаз снова уменьшается. В нерастянутом аморфном волокне этот переход из стеклообразного к каучукоподобному состоянию резко охарактеризован падением модуля Юнга примерно в 100 раз, в то время как у растянутых волокон переход значительно шире и сопровождается только 4-кратным падением модуля; переход наблюдается при более высокой т-ре. С увеличением частоты модуль возрастает и изменения угла потерь в области перехода увеличиваются, так что максимум потерь наблюдается при более высокой т-ре. Для нерастянутого или слегка кристалличного волокна этот сдвиг максимума потерь составляет примерно 3,5° на порядок, что соответствует кажущейся энергии активации ~170 *ккал/моль*, в то время как для высококристаллич. ориентированного волокна эти значения соответственно 7° на порядок и 90 *ккал/моль*. Возрастание кристалличности нерастянутого волокна приводит к расширению кривой зависимости угла потерь от т-ры с одновременным заметным уменьшением ее максимума, в то время как модуль при т-рах выше т-ры перехода заметно возрастает. Хотя полученные данные указывают на влияние кристаллизации и ориентации на переходы второго рода в терилене, полностью разделить эти эффекты невозможно благодаря их взаимозависимости. Резюме автора.

61722. Вязко-эластичное поведение каучукоподобных высокомолекулярных полимеров. Часть I. Теория релаксационных спектров Алфрея с учетом эмпирической ф-лы $\lg \eta - \sqrt{M}$ и ее связь с деформацией при постоянном напряжении. Сёр (Kaucsukszerű nagymolekulájù polimerek viszkoelasztikus viselkedése. I. A késleltetési időspektrum Alfrey-féle elmélete a log $\eta - \sqrt{M}$ tapasztalati képlet figyelembevételével, valamint összerfüggése a deformációval állandó feszültség alatt. Szőr Péter), Magyar tud. akad. kem. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 3-4, 263—271 (венг.)

Основываясь на теории Алфрея, но уточняя некоторые ее предпосылки, автор вывел теоретич. ур-ние зависимости деформации от времени с учетом измененного релаксационного спектра полидисперсного высокомолекулярного соединения. При нахождении спектра времен релаксации макромолекулы автор вводит в выражение для времени релаксации $\tau = \eta/G$ ур-ние вязкости Эйринга. Значение энтропии активации может быть найдено из эмпирич. ур-ния Флори. Константы полученного ур-ния, аналогичного ур-нию Алфрея, по мнению автора, имеют более определенный физ. смысл. Из полученного выражения для спектра времен релаксации следует, что при постоянном напряжении деформация растет линейно со временем до достижения значения наименьшего времени релаксации; в интервале между наименьшим и наибольшим временем релаксации является функцией квадрата логарифма времени; со времени, соответствующего максим. времени релаксации, становится независимой от него. Следовательно, если время наблюдения t меньше миним. времени релаксации τ_0, материал ведет себя как вязкий, если t больше максим. времени релаксации τ_m, материал ведет себя как идеально упругий; в области между τ_0 и τ_m материал высокоэластичный. В случае полидисперсного материала эти зависимости усложняются, поскольку часть молекул с более короткими цепями быстрее достигает равновесия. Э. Н.

61723. Вязко-эластичное поведение каучукоподобных высокомолекулярных полимеров. Часть II. Изменение деформации натурального каучука под постоянным напряжением. Сёр (Kaucsukszerű nagymolekulájù poliumerek viszkoelasztikus viselkedése. II. Nyerskaucsuk deformációjának időbeli változása állandó feszültség alatt. Szőr Péter), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 3-4, 273—280 (венг.)

Экспериментально проверялась правильность выведенных (см. часть I, пред. реф.) теоретич. ф-л. Было исследовано изменение деформации во времени при постоянной величине напряжения. Эксперим. кривая описывается хорошо теоретически выведенным ур-нием в том случае, если предположить наличие двух различных спектров времен релаксации и, соответственно, двух механизмов деформации. Полученные данные позволяют предположить, что один из спектров времен релаксации определяется движением метиленовых групп, другой спектр — самостоятельным движением сегмента, состоящего из 20—30 атомов в цепи. Наличие двух механизмов автор объясняет возникновением «узлов», т. е. наличием усиленного взаимодействия между определенными звеньями соседних макромолекул, уменьшающего свободу движения этих звеньев. Движение сегмента между двумя узлами соответствует второму механизму, перемещение звеньев в узлах — первому. Вязкое течение связано со 2-м механизмом. Поэтому энергия активации (E_2) миним. времени релаксации должна соответствовать энергии активации вязкости полимеров. Перемещение звеньев аналогично движению молекул низкомолекулярного в-ва, его (E_1) должна соответствовать ($E_{акт}$) низкомолекулярных ж-тей. Из проведенных опытов по исследованию температурной зависимости изменения деформации во времени в интервале 0—50° найдены значения $E_1 = 5$ *ккал/моль* ($E_{акт}$ вязкости низкомолекулярных ж-тей 2—3 *ккал/моль*), $E_2 = 13{,}2$ *ккал/моль* ($E_{акт}$ вязкости высокомолекулярных соединений 10 *ккал/моль*). Поведение синтетич. каучука Буна-с-3 качественно аналогично поведению натурального каучука при наличии колич. отличий. Э. Н.

61724. Вязкоэластичное поведение каучукоподобных высокомолекулярных полимеров. Часть III. Принцип суперпозиции. Сёр (Kaucsukszerű nagymolekulájú polimerek viszkoelasztikus viselkedése III. A szuperpozíció elve. Szőr Péter), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 3-4, 281—282 (венг.)

Выведенное и экспериментально доказанное ур-ние изменения деформации во времени (см. части I и II, пред. реф.) справедливо только для случая, когда в материале во время приложения напряжения полностью отсутствуют внутренние напряжения. Если к образцу в течение времени t было приложено напряжение μ_1, а с момента t_1 к нему приложено выражение μ_2, то кривая деформации описывается ур-нием $\gamma(t) = \mu_1 [F_1(t+t_1) + F_2(t+t_1)] + (\mu_2 - \mu_1)[F_1(t) + F_2(t)]$, где $\gamma(t)$ — изменение деформации во времени, F_1, F_2 — функции, вычисленные на основании двух независимых спектров времен релаксации. Это ур-ние выражает идею суперпозиции влияния напряжения. Эксперим. кривые, полученные при $t = 3600$ сек. $\mu_1 = 1{,}27$ *кг/см²* и $\mu_2 = 2{,}54$ *кг/см²*; при $t = 3600$ сек. $\mu_1 = 2{,}54$ *кг/см²*; $\mu_2 = 2{,}7$ *кг/см²* совпадают с теоретической в пределах ошибки опыта. Э. Н.

61725. Вязко-эластичное поведение каучукоподобных высокомолекулярных полимеров. Часть IV. Изменение деформации во времени вулканизованного каучука при постоянном напряжении. Сёр (Kaucsukszerű nagymolekulájú polimerek viszkoelasztikus viselkedése. IV. Vulkanizált gumi állandó feszültség alatti deformációjának időbeli változása. Szőr Péter), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 3-4, 283—288 (венг.)

Предположение о двух механизмах деформации (см. часть II) было проверено автором на модели образцов вулканизованного каучука с различным содержанием

серы. Поскольку величина сегментов меньше в вулканизованном каучуке, чем в исходном, а время их релаксации может быть меньше времени наблюдения, необходимо учесть распределение звеньев между серными мостиками. Соответственно с этим в ур-ние зависимости $\gamma(t)$ необходимо ввести распределение молекулярных весов отрезков цепей в сетке: $\varphi(m)\,dm = [\nu_0 M^{\nu_0-1}/(M - M_i)^{\nu_0}]\,[1-(m/M)]^{\nu_0-1}\,dm$, где ν_0 — число мостиков на одну макромолекулу, M_i — мол. вес отрезка между ближайшими двойными связями. Поскольку ν_0 связано с содержанием серы в каучуке, ур-ние, в котором учтено $\varphi(m)$, хорошо описывает поведение каучуков, вулканизованных с различным кол-вом серы. Э. Н.

61726. **Расчет действия окружения на вращение гидроксила, участвующего в диэлектрическом поглощении мальтозы и целлобиозы. Сравнение с целлюлозой и крахмалом. Абади, Шарбоньер, Жидель, Жирар, Гильбо** (Calcul de l'action de l'environnement sur la rotation d'un oxhydryle participant á l'absorption diélectrique du maltose et du cellibiose. Comparaison avec la cellulose et l'amidon. Abadie Paul, Charbonnière Robert, Gidel Auguste, Girard Pierre, Guilbot André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 25, 1941—1944 (франц.)

Измерены диэлектрич. потери мальтозы (I) и целлобиозы (II) в интервале частот 1 *кгц* — 100 *Мгц* и при т-рах 16—60° для I и от —20 до +60° для II. Как было показано ранее (РЖХим, 1956, 39768), в этом случае потери обусловлены гидроксилами, занимающими положения при 2, 3 и 6-м C-атомах пиранового кольца. С ростом т-ры потери возрастают, что вызвано ослаблением влияния окружающих групп на эти гидроксилы. Наряду с этим положение максимумов потерь с ростом т-ры смещается в сторону больших частот. Найденные величины частотных факторов 10^{13}—10^{14} $сек^{-1}$ по порядку приближаются к частоте крутильных колебаний O — H-связей (фиксируемой в ИК-спектрометрии). С. Ф.

61727. **Изучение вязкости соединений известной структуры с разветвленной цепью. Брини, Бенуа** (Étude de la viscosité de chaines ramifiées de structure bien definie. Brini Mathilde, Benoit Henry), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 543—552 (франц.; рез. итал., нем., англ.)

Для изучения влияния разветвлений на характеристич. вязкость синтезирован ряд третичных спиртов общей ф-лы: $(C_{16}H_{33})_2C(OH)R$, где R — алифатич. радикал, содержащий от 0 до 16 углеродных атомов. Характеристич. вязкость этих соединений была измерена в C_6H_6 и CCl_4 при 20°. Зависимость ее в функции от длины радикала показывает минимум. Результаты можно интерпретировать, если предположить, что цепь ведет себя как сфера с радиусом, пропорциональным радиусу вращения цепи. Этот радиус вращения был вычислен, исходя из геометрич. элементов углеводородной цепи. Полученная теоретически кривая практически совпадает с эксперим.; это, очевидно, указывает на то, что в данном случае нет необходимости рассматривать проницаемость цепи как мешающий фактор.
Резюме авторов.

61728. **Депрессия точки замерзания воды во влажных волокнах. Престон, Тод** (Freezing point depression in assemblages of moist fibres. Preston J. M., Tawde G. P.), J. Text. Inst. Trans, 1956, **47**, № 3, T154—T165 (англ.)

Содержание связанной воды (СВ) в волокнах находилось по понижению т-ры замерзания воды, определяемой по резкому уменьшению скорости охлаждения волокна. Исследованы различные образцы целлюлозных волокон, ацетата целлюлозы, вискозы, обработанной мочевиной с формальдегидом, волокон шерсти, шелка, вытянутого и невытянутого найлона 66. Показано, что общая форма кривых зависимости т-ры замерзания от общего содержания влаги в волокне одинакова для различных волокон; различия наблюдаются только в величине максим. понижения т-ры и кол-ве СВ. Замерзание воды в волокне начинается после определенного предельного содержания влаги в волокне. Зависимость общего содержания влаги в волокне от кол-ва СВ линейна. В среднем на один остаток ангидрида глюкозы приходится для полностью доступных для воды участков целлюлозы 5,02 моля воды. Для ацетата целлюлозы кол-во СВ возрастает с увеличением степени замещения, что связано, по мнению авторов, с разрушением кристаллич. областей; максимум СВ достигается при степени замещения 0,7; далее кол-во СВ постепенно уменьшается. Такие изменения трактуются на основе представлений об изменении доступных для воды мест с изменением степени кристалличности. С этих же позиций рассмотрено влияние различного рода обработки (мерсеризации, обработки паром, водой и т. п.) на кол-во СВ. Наличие в волокне красителя уменьшает содержание влаги в волокне, в частности содержание СВ, из-за уменьшения активных мест для связывания воды. Сшивание цепей, уменьшая способность волокна к набуханию, не изменяет заметно содержания СВ. Вытяжка волокна в случае найлона 66 приводит к уменьшению содержания СВ. Результаты по определению кол-ва СВ в различных волокнах хорошо совпадают с найденными другими методами. Вычисленная на основании термодинамич. соотношений упругость паров воды над волокном совпадает с найденной экспериментально. Ю. Л.

61729. **Показатели преломления сшитого полиэтилена. Баккаредда, Скьявинато** (Indici di rifrazione di politeni contenenti legami trasversali. Baccaredda Mario, Schiavinato Giuseppe), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 537—542 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Иммерсионным методом измерены показатели преломления нескольких образцов полиэтилена, подвергнутых действию излучений высокой энергии из атомного котла в различных условиях. Показатели преломления, а также степень сшитости возрастают с увеличением дозы облучения, начиная с ее миним. значения. После воздействия на образец излучения показатель преломления не изменяется при нагревании образца до 140°. Образцы, облученные при высоких т-рах, показывают значительно меньшие показатели преломления, чем облученные при более низких т-рах; это может быть связано с тем, что радиация оказывает фиксирующее действие на беспорядочные конфигурации аморфной фазы полимера. Материал, подверженный действию большой дозы излучения, не показывает двойного лучепреломления. Полученные результаты указывают на различное влияние разветвлений и сшивания на показатели преломления и процесс кристаллизации.
Резюме авторов.

61730. **Сжимаемости длинноцепных нормальных углеводородов. Уир, Гофман** (Compressibilities of long-chain normal hydrocarbons. Weir C. E., Hoffman J. D.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 55, № 6, 307—310 (англ.)

Изучена сжимаемость нормальных углеводородов с числом атомов углерода 18, 20, 24, 26, 28 и 30 в кристаллич. состоянии при 21° по ранее описанному методу (Weir C. E., J. Research N. V. S., 1950, 45, 468, RP2160). Данные измерений обрабатывались по обобщенному методу Адамса (Adams L. N., J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 3769). Измерения проводились в интервале давлений от 1000 до 10 000 *атм*, так как при более низких давлениях не достигалась необходимая точ-

ность результатов. В пределах ошибки эксперимента, которая для данного давления составляет — $\Delta V/V_0 \pm 0{,}004$, не было обнаружено изменений величины сжатия для исследованных парафинов. Среднее сжатие для всех объектов описывается ур-нием: — $\Delta V/V_0 = 0{,}1717 \lg(2500 + p) - 0{,}6272$ (p — давление в *атм*). Из этого ур-ния вычислена объемная сжимаемость, значение которой при экстраполяции к давлению 1 *атм* составляет $29{,}8 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$. Полученные результаты указывают, что для исследованных парафинов эффекты, связанные с влиянием концов цепи на сжимаемость, не проявляются и что нет различий в сжимаемости углеводородных кристаллов триклинной системы (C_{18}—C_{24}) и моноклинной (C_{28}—C_{30}). Ю. Л.

61731. Старение поверхностей полимеров. К л е в е н с (The aging of polymer surfaces. K l e v e n s H. B.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 947—949 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Изменения в проводимости различных полимерных пленок и поверхностей использованы для изучения характеристик старения. Увеличение проводимости для различных полярных полимеров может быть приписано увеличению содержания воды соответственно возрастанию влажности среды или использованию дополнительных ионов, способных проводить заряд. Эти ионы могут образовываться как за счет самого полимера, так и за счет материала, на котором образована полимерная пленка. Уменьшение проводимости может быть связано с диффузией ионов из полимера к подложке, уменьшением способности пленки связывать воду, со связыванием ионов полимером или комбинированием этих эффектов. Использование в качестве основного материала, на который нанесена пленка, полистирола мало изменяет проводимость пленок, нанесенных на него; другие материалы, напр. стекла и керамика, приводят к заметному возрастанию проводимости благодаря диффузии ионов в полимер. Заметные изменения проводимости таких пленок можно наблюдать значительно раньше, чем может быть замечено изменение других физ. свойств, связанных со старением. Таким образом, предложенным методом можно легко исследовать начальные стадии старения. Очищ. пленки полимеров типа поливинилового спирта, поливинилпиридина, полиакрилатов и др. показывают высокую сопротивляемость даже в атмосфере высокой влажности. Присутствие небольших кол-в электролитов приводит к заметному уменьшению их сопротивляемости старению. Изменения конц-ии ионов на поверхности носителя, на который нанесена пленка очищ. полимера, могут быть изучены по влиянию этих ионов на проводимость полярных покрытий. Приведены данные, касающиеся старения этих полярных пленок на относительно инертных носителях и неинертных, и обсужден возможный механизм явления. Рассмотрено также старение стеклянных поверхностей. Резюме автора.

61732. Новые физико-химические исследования целлюлозы и родственных углеводов. Р о н б ю, И м м е р г у т, М а р к (Neuere physikalisch-chemische Untersuchungen über Cellulose und verwandte Kohlenhydrate. R å n b y B e n g t G., I m m e r g u t E d m u n d H e i n z, M a r k H e r m a n n F.), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 526—534 (нем.)

Электронномикроскопические исследования показали, что в начальной стадии гетерог. гидролиза целлюлозные фибриллы распадаются на палочковидные частички — мицеллы, средняя длина которых для древесной целлюлозы (ДЦ) 350 А, для хлопковой (ХЦ) 450 А. При продолжающемся (до распада 85% исходного материала) гидролизе ширина мицелл ДЦ уменьшается, как показывают рентгенодиаграммы, на 30%, а степень полимеризации молекул, согласно осмотич. данным, полученным для нитрованной ДЦ, понижается на 40%. Мицеллы ХЦ при длительном гидролизе не испытывают никаких изменений. Кинетика гомог. гидролиза контролировалась прямыми определениями осмотич. давления р-ров в фосфорной к-те. С. Г.

61733. Перекиси как инициаторы полимеризации метилметакрилата. С а х а, Н а н д и, П а л и т (Peroxides as initiators of polymerization of methyl mathacrylate. S a h a N. G., N a n d i U. S., P a l i t S a u t i R., J. Chem. Soc., 1956, Febr., 427—436 (англ.)

Скорость полимеризации V метилметакрилата (М) при 60°, инициированная диацильными перекисями, пропорциональна $[M]^{3/2}$ в р-рах толуола и этилацетата. Бимолекулярная константа K; скорости инициирования ($V_{ин} = K_i [M][I]$, где I — инициатор) вычислены для различных перекисей двумя методами: 1) из графика зависимости $\{1/P - C_I([I]/[M]\}$ от $([I]/[M])^{1/2}$ при постоянной конц-ии мономера (P — средняя длина полимерных цепей, C_I — константа передачи через инициатор) и 2) из ур-ния $K_i = (k_0^2/k_p)V/[M]^3 [I]$ (где k_0 и k_p — константы скорости обрыва и роста цепи). Получены следующие значения для $10^6 K$ (в *л/моль·сек*) и C_1 (вторая цифра): перекись *о*-хлорбензоила 2,64, 0,019; *о*-метилбензоила 1,79, 0,046; *п*-метоксибензоила 0,88, 0,037; пальмитоила 0,60, ∼0; *п*-хлорбензоила 0,29, 0,009; *м*-хлорбензоила 0,16, 0,003; *м*-нитробензоила, 0,10, 0,012; *п*-нитробензоила 0,09, 0,144. Для константы передачи цепи через молекулы р-рителя получены следующие значения: толуол ∼$1{,}8 \cdot 10^{-5}$, бензол∼$1{,}3 \cdot 10^{-5}$, этилацетата ∼ $1 \cdot 10^{-5}$. Х. Б.

61734. Разложение перекиси ацетилбензоила в растворе и полимеризация винилацетата, инициируемая ею. М ю л л е р (Rozklad acetylbenzoylperoxydu v roztokn a polymerace vinylacetatu jím iniciovana. M ü l l e r J a r o s l a v), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1283—1289 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 216—224 (нем.)

Кинетика распада перекиси ацетилбензоила (А) в циклогексаноне, ксилоле, хлорбензоле и бутилацетате подчиняется ур-нию: $-d[A]/dt = K_1[A] + K_i[A^n]$, где $n = 1{,}5$ (в некоторых случаях $n = 2$). Относительные значения скорости инициирования, вычисленные из скорости полимеризации винилацетата в указанных р-рителях, близки с относительными значениями констант индуцированного распада перекиси в этих же р-рителях. Д. Т.

61735. Сенсибилизированная полимеризация стирола. Скорость и эффективность инициирования. Б е в и н г т о н (The sensitized polymerization of styrene. The rate and efficiency of initiation. B e v i n g t o n J. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 1, 1392—1397 (англ.)

Исследована полимеризация стирола в р-ре бензола при 60°; инициатор — динитрил C^{14}—азодиизомасляной к-ты. Из данных о радиоактивности полученных полимеров и о кол-ве динитрила тетраметилянтарной к-ты, образующейся при взаимодействии 2-циан-2-пропильных радикалов (определено методом изотопного разбавления), автор рассчитал эффективность р-ции инициирования. При конц-ии стирола >∼1 *моль/л* величина эффективности равна ∼ 60% и практически не зависит от конц-ии мономера. Скорость инициирования пропорциональна конц-ии инициатора. Методика исследования описана раньше (РЖХим, 1955, 9345. А. П.

61736. Фотополимеризация хлористого винила. II. К о н д з у м и, Н а к а ц у к а (塩化ビニルの光重合反應の研究．第 2 報．小泉正夫，中塚和夫），日本化學

雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 205—209 (япон.).

Обнаружено, что фотополимеризация хлористого винила протекает с заметной скоростью при облучении светом с длиной волны 1850 А только в присутствии паров Hg. Сообщение I см. Chem. Abstrs, 1952, **46**, № 11, 4916.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12455 T. Katsurai.

61737. Некоторые внешние влияния при полимеризации. Пиккарди (Alcune osservazioni di carattere naturalistico sulla cinetica di polimerizzazione. Piccardi Giorgio), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 89—94 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На основании полученных данных по полимеризации в обычных условиях и в сосуде, защищенном от внешних воздействий металлич. экраном, автор считает, что внешние воздействия (напр., космич. лучи) могут влиять на полимеризацию. Резюме авторов.

61738. Фотополимеризация, сенсибилизированная красителями. Остер, Марк (Dye sensitized photopolymerization. (Summary). Oster G., Mark H.), Ricerca scient. 1955, **25**, Suppl., 182—183 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Полимеризация акрилонитрила, акриламида, винилацетата, акриловой к-ты, метилметакрилата и стирола, инициированная системой краситель-восстановитель, на видимом свету протекает в несколько секунд с образованием продуктов мол. веса 3—13 млн. Скорость полимеризации пропорциональна конц-ии мономера и интенсивности света. Квантовый выход р-ции полимеризации порядка нескольких миллионов. Авторы считают, что в этих условиях происходит восстановление красителя в лейко-или семихинонную форму; в некоторых случаях образуются OH-радикалы при р-ции восстановленной формы с O_2. Р. М.

61739. К кинетике полимеризации хлористого винила. Шиндлер, Брейтенбах (Zur Kinetik der Vinylchloridpolymerisation. Schindler Anton, Breitenbach Johann Wolfgang), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 34—45 (нем.; рез. итал., англ., франц.)

Определены скорость (дилатометрически) и мол. вес (вискозиметрически) при полимеризации хлористого винила, инициированной перекисью бензоила и динитрилом αα'-азоизомасляной к-ты при 30—60°. Р-ция идет с ускорением до 80% превращения. Авторы считают, что при выпадении полимера снижается скорость обрыва цепи, вследствие уменьшения подвижности растущих цепей, при этом обрыв цепей становится р-цией первого порядка. Резюме авторов.

61740. Новый метод полимеризации виниловых соединений. II. Метод полимеризации при помощи системы: металл-кислота. III. Метод полимеризации при помощи окислительно-восстановительных реакций. Иноуэ, Ямаути, Одзэки (ビニル化合物の新しい重合法に關する研究. 第 2 報. 有機酸と金屬を觸媒とする重合法 について. 第 3 報. 酸化，還元反應を利用する 重合法について. 井上良三，山內孝，尾關敏男），工業化學雜誌. Koгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 9, 654—658 (япон.)

Часть II. Проводилась полимеризация метилметакрилата (I) в H_2O (1 об.%) при комнатной т-ре в присутствии: а) порошка или ленты Mg, Al, V, Fe, Cr-стали, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Hg или Pb, б) 90%-ной амальгамы Na, Zn, Sn, Pb или Cu и в) Cu_2Cl_2, $FeSO_4$, $CoSO_4$ или $SnCl_2$ с добавлением во всех случаях 1, 0,1 или 0,01 н. HCOOH. Определено кол-во образующегося полимера и его степень полимеризации (*P*). Из металлов наиболее активным является порошок Cu (в присутствии 0,1 н. HCOOH). Амальгамы, особенно разбавленные, по инициирующему действию превосходят металлы. Соли не представляют особого интереса как инициаторы. *P* полимеров в случаях а) и б) выше, чем в случае в).

Часть III. К 10 *мл* 1%-ного водного р-ра I добавляют 1 *мл* 1 н. р-ра $C_2H_2O_4$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, C_6H_5SH или металлич. Zn и 5 *мл* 0,1 н. р-ра $KMnO_4$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, CuCl или $CuSO_4$ и смесь выдерживают при комнатной т-ре. Наиболее эффективная система: I + $KMnO_4$. Максим. выход полимера ~85%. В присутствии 0,01—1 н. р-ра I на солнечном свету образуется заметное кол-во полимера со степенью полимеризации 1400—2800. Встряхивание во время р-ции снижает скорость полимеризации, вероятно, благодаря усилению взаимодействия с O_2. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 32242.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 13, 9322.

Katsuya Inouye.

61741. Фотосенсибилизированная полимеризация метилметакрилата в разбавленном растворе выше 100°С. Байуотер (Photosensitized polymerization of methyl methacrylate in dilute solution abovei 100°C. Bywater S.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1267—1273 (англ.)

При полимеризации р-ров (0,02—0,09 *г/мл*) метилметакрилата в *о*-дихлорбензоле (фотосенсибилизированное инициирование) при т-рах > 100° достигается равновесие мономер ⇄ полимер. Используя выражение Флори — Хиггинса для активности мономера и полимера в р-ре, автор вычислил величины: $\Delta H_{lc} = -13{,}4$, $\Delta H_{ss} = -12{,}9$ *ккал/моль*, $\Delta S_{lc} = -28{,}2$ и $\Delta S_{ss} = -29{,}5$ энтр. ед. (индексы ls соответствуют стандартному состоянию жидкий мономер — твердый полимер, индексы ss — стандартному состоянию р-р мономера 1 *моль/л* р-р полимера 1 *моль/л*). Величина $E_P - {}^1/_2 E_O = 5{,}0$ *ккал/моль* (E_P и E_O — энергии активации роста и обрыва цепи). Х. Б.

61742. Фотолиз полиметилвинилкетона. Образование «блок»-полимеров. Гилле, Норриш (The photolysis of polymethyl vinyl ketone. Synthesis of block polymers. Guillet James Edwin, Norrish Ronald G. W.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 250—264 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

При фотолизе (λ 3130 А) полиметилвинилкетона (I), по мнению авторов, одновременно идут два первичных процесса: 1) разрыв связи C—C в боковой цепи молекулы I с образованием полимерного и метильного или ацетатного радикалов и 2) разрыв связи C—C в главной цепи молекулы I в α-положении к карбонильной группе с образованием двух полимерных молекул (нерадикальный механизм) более низкого мол. веса. Установлено, что квантовый выход первой р-ции растет с т-рой (определение выхода CH_4 и CH_3COH). При фотолизе I в присутствии акрилонитрила, не поглощающего в этой области, образуются блочные полимеры. См. также РЖХим, 1956, 54663. Р. М.

61743. Синтезы «блок»-сополимеров с применением перекиси фталила. Вудуорд, Сметс, Конвент (Synthesis of block copolymers using the phthalyl peroxide method (Summary). Woodward A., Smets G., Convent L.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 293—294 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Получены «блок»-сополимеры стирола с метилметакрилатом и винилацетата с хлорэтилакрилатом при нагревании мономера одного из компонентов с полимером другого, содержащим фталилперекисные группировки. «Блок»-сополимеры отделены от одновременно образующихся гомополимеров и исследованы (осмометрич. мол. вес, ИК-спектры, фракционирование). Резюме авторов.

61744. «Блок»-сополимеризация метакриловой кислоты и винилацетата. Харт, Пау (The block copolymerisation of methacrylic acid and vinyl acetate. Hart R., Pauw A. de), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 265—270 (англ.; рез. нем., итал., франц.)

Сополимеры метакриловой к-ты и винилацетата, полученные при полимеризации в водн. эмульсии (инициатор $K_2S_2O_8$) и в р-ре C_6H_6 (инициатор нитрил азоизомасляной к-ты), имеют одинаковую структуру (данные хим. анализа, фракционирования, растворимости, гидролиза, образования лактонов). Резюме авторов.

61745. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 2. О некоторых характеристиках реакций сополимеризации винилацетата и винилкарбазола и свойствах сополимеров. Ушаков С. Н., Николаев А. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 226—231

Скорость совместной полимеризации винилкарбазола (I) и винилацетата (II) (т-ра 80 и 100°, инициатор — перекись бензоила) проходит через минимум при конц-ии I 10—20 мол.%. При 65° и конц-ии I 10—35% полимеризация не протекает совсем. Скорость совместной полимеризации I и II пропорциональна корню квадратному из конц-ии инициатора и тем выше, чем выше конц-ия I в смеси; при конц-иях I>50% полимеризация протекает и в отсутствие инициатора. Дилатометрич. методом определены т-ры стеклования $T_{ст}$ совместных полимеров и показано, что кривая $T_{ст}$— конц-ия I проходит через минимум при конц-ии I 3—10% (10—15°) и через максимум при 70—75% (125—130°). Наилучшими р-рителями для этих полимеров являются диоксан и $CHCl_3$. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 58300. А. П.

61746. Привитые полимеры, полученные из перекисных производных полистирола. Месробян (Graft polymers derived from peroxidized polystyrene derivatives (Summary). Mesrobian R. B.), Ricerca scient., 1955, **25**, Supl., 291—292 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Привитые полимеры получены при эмульсионной полимеризации метилметакрилата, винилацетата, бутилметакрилата, инициированной редокси-системой, содержащей предварительно окисленный алкилированный полистирол. Резюме автора.

61747. Замедляющее влияние ацетальдегида на скорость полимеризации винилацетата. Капитани, Империале (Azione ritardante dell'aldeide acetica sulla velocita di polimerizzazione dell'acetato di vinile. Capitani G., Imperiale P.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 66—72 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Ацетальдегид (I) является замедлителем полимеризации винилацетата в массе при инициировании перекисью бензоила только в том случае, если конц-ия I превышает определенную величину, зависящую от конц-ии инициатора. Повышая последнюю, можно замедляющее действие I свести к минимуму. Резюме авторов.

61748. Зависимость между строением эмульгаторов типа алкилароматических сульфокислот и процессом полимеризации непредельных соединений. 2. Влияние одновалентных катионов на процесс полимеризации. Апухтина Н. П., Лягалова А. М., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 415—420

Проведена серия опытов по эмульсионной полимеризации дивинила и его смеси с α-метилстиролом (I) в присутствии мыл на основе различных алкиларилсульфокислот (Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 36087) и солей—Na_2SO_4, LiCl, NaCl, KCl, RbCl и NH_4Cl. Кривые выхода полимера, так же как и кривые колл. растворимости I, в зависимости от конц-ии одновалентных катионов проходят через максимум: оптимальная конц-ия снижается с увеличением числа алкильных групп в молекуле эмульгатора. По силе действия исследованные катионы располагаются в ряд: $Rb^+ \geqslant K^+ > Na^+ > Li^+$, что авторы связывают с размерами ионов и их сольватацией. Ион NH_4^+ в больших конц-иях близок в этом отношении к ионам K^+ и Rb^+. А. Л.

61749. Существование простого стехиометрического соотношения между инициатором и сокатализатором при реакции образования полиацетальдегида. Летор, Мати (Existence d'un rapport stoechiométrique simple entre initiateur et cocatalyseur dans leur efficacité á former le polyacétaldéhyde. Letort Maurice, Mathis Pierre), C. r. Acad. Sci., 1956, **242**, № 3, 371—373 (франц.)

Показано, что при полимеризации ацетальдегида в присутствии перуксусной к-ты (I) и H_2O (см. РЖХим, 1956, 43431) оптимальное соотношение I : H_2O = 1 : 1, причем избыток I или H_2O в системе практически не влияет на скорость р-ции. А. П.

61750. Роль кислых инициаторов в образовании полиацетальдегида при плавлении кристаллического мономера. Летор, Мати (Rôle des initiateurs acides dans la formation du polyacétaldéhyde par fusion du monomère cristallisé. Letort Maurice, Mathis Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1765—1767 (франц.)

В р-ции образования полиацетальдегида исследовано инициирующее действие следующих соединений: к-т бензойной, муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, щавелевой, борной, ортофосфорной, серной, азотной, соляной, газообразного HCl, $AlCl_3$ растворенного в CS_2, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2ClO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, Na_2SO_4, NaCl, $Mg(ClO_4)_2$. Примененные органич. и неорганич. к-ты вызывают полимеризацию, последние более слабую. BF_3 очень активен. Большую активность проявляют соли NH_4. Нейтр. соли не эффективны. Предлагается катионный механизм полимеризации. М. Л.

61751. Ионная полимеризация. Передача цепи в ионных системах. Овербергер, Эндрес (Ionic polymerization. Chain transfer in ionic systems (Summary). Overberger C. G., Endres G. F.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 184—186 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Определено отношение константы скорости передачи (ингибирования) к константе скорости роста при полимеризации стирола, катализируемой $SnCl_4$ в смеси CCl_4 и $C_6H_5NO_2$, для тиофена, *n*-ксилола, анизола, *n*-хлоранизола, *трет-n*-бутилтолуола и других ароматич. добавок. Резюме авторов.

61752. О хлорировании полистирола. Хан (Über die Chlorierung des Polystyrols. Hahn W.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 240—241 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

При всех случаях хлорирования различных образцов полистирола (жидким и газообразным Cl_2, SO_2Cl_2 в присутствии катализаторов и на свету) наблюдается его деградация (данные осмометрии, вискозиметрии), усиливающаяся с увеличением конц-ии Cl_2. Применение жидкого Cl_2 приводит к более высокому содержанию Cl в полимере. Авторы считают, что в процессе хлорирования происходит уменьшение длины молекулярной цепи благодаря разрыву связи C—C без изменения формы молекулы (отсутствие циклизации). Резюме автора.

61753. Новая техника масс-спектрометрического изучения продуктов пиролиза полистирола. Брадт, Дайбелер, Молер (A new technique for the mass spectrometric study of the pyrolysis products of

polystyrene. Bratd Paul, Dibeler Vernon H., Mohler Fred L.), J. Res. Nat. Bur Standards, 1953, **50**, № 4, 201—202 (англ.)

Продукты пиролиза полистирола непосредственно испарялись в ионизационную камеру масс-спектрометра. Наиболее сложный масс-спектр, распространяющийся до $m/e = 520$, наблюдался при т-ре пиролиза 330°. Е. Ф.

61754. **Облучение полиэтилена в ядерном реакторе. Дол, Килинг, Роз** (The pile irradiation of polyethylene. Dole Malcolm, Keeling C. D., Rose D. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4304—4311 (англ.)

Исследовано действие излучения ядерного реактора на полиэтилен (в виде пленок или гранул) в вакууме и на воздухе. С помощью ИК-спектроскопии показано, что в ходе облучения происходит исчезновение винилиденовых группировок и появление виниленовых. Из данных по составу газообразных продуктов авторы рассчитали, что разрыв связей С—С в боковой цепи происходит в ~2 раза реже, чем разрыв связей С—Н, но значительно чаще, чем связей С–С в главной цепи. Отмечается, что 70—80% выделяющегося при радиолизе H_2 образуется в результате возникновения в полимере связей С=С (конц-ия двойных связей определена бромированием) и 20—30% — за счет образования поперечных связей. При облучении происходят значительные изменения физ.-мех. свойств полимера. Высказано предположение, что активные центры, возникающие при облучении, могут мигрировать вдоль цепи. А. П.

61755. **Действие γ-излучения на полимеры в твердом состоянии. II. Деградация полиметилметакрилата и ацетата целлюлозы. Шапиро** (Action des rayons gamma sur les polymeres a l'état solide. II. Dégradation du polyméthacrylate de méthyle et de l'acétate de cellulose. Chapiro Adolphe), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 3, 295—305 (франц.)

Исследовано действие γ-излучения на полиметилметакрилат и ацетат целлюлозы и показано, что т-ра плавления этих полимеров (т-ра, при которой происходит разрыв образца при нагрузке 1,4 *г/мм²*) понижается по мере увеличения дозы. Особенно сильное снижение наблюдается в начальной стадии облучения (<5—7 мегарентген), причем в случае полиметилметакрилата это снижение тем выше, чем ниже интенсивность излучения (при данной дозе). Спектроскопич. исследования облученных полимеров показали, что в ходе облучения происходит смещение поглощения из УФ-области в видимую и появление новой полосы при 5050 А. Эта полоса, появление которой, по мнению автора, связано с возникновением в полимере стабильных радикалов, медленно исчезает при 20° и очень быстро — при 80°. Окрашивание полимеров при облучении в желтый цвет автор объясняет образованием системы сопряженных связей. Полученные результаты автор рассматривает исходя из предположения, что при облучении соединений с четвертичным углеродным атомом происходит одновременный разрыв трех связей С—С у этого атома с образованием трирадикала, все свободные валентности которого находятся у одного атома углерода. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 13115. А. П.

61756. **Влияние излучения на органополисилоксаны. Уоррик** (Effects of radiation on organopolysiloxanes. Warrick E. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2388—2393 (англ.)

Исследовано действие нейтронов, образующихся при облучении Cu дейтронами с энергией 14,5 *Мэв*, γ-излучения CO^{60}, ускоренных электронов (2 *Мэв*) и рентгеновского излучения на полидиметилсилоксан (I), содержащий в качестве наполнителя SiO_2. Во всех случаях наблюдалось сшивание полимера, причем при облучении γ-лучами и ускоренными электронами оптимальная доза для физ.-мех. свойств равна соответственно 5 и 10 *Мэв*; в случае рентгеновского излучения (1000 *вт*, W-антикатод) оптимальное время облучения 20—25 мин. При высоких т-рах (250°) физ.-мех. показатели I, вулканизованного излучением, выше соответствующих показателей для перекисных вулканизатов, что связано, по мнению автора, с присутствием в последнем остатков непрореагировавших вулканизующих агентов. Введение в полимер фенильных группировок (полиметилфенилсилоксан) резко увеличивает стойкость полимера к излучению. С помощью масс-спектрометрии определен состав газообразных продуктов, образующихся при радиолизе октаметилциклотетрасилоксана γ-излучением (в%): H_2 34,05, воздух 0,95, CH_4 60,4, C_2H_6 4,6. А. П.

61757. **Изменение структуры цепи полиакрилнитрила при термической обработке. Кобаяси** (熱處理によるポリアクリロニトリル鎖狀構造の變化について. 小林秀彦), 科學, Кагаку, 1953 **23**, № 7, 366 (япон.).

Спектроскопически изучалось изменение окраски от желтой к коричневой полиакрилнитрила (I) при т-ре 100° в 0,3%-ном водн. р-ре, содержащем 60% $ZnCl_2$. Мол. вес I достигает 200 000, среднее значение 45 000. Первый максимум абсорбции наблюдается при 260 *мμ* (при нагревании в течение 4 часов), второй при 310—20 *мμ*. Первый максимум соответствует максимуму пиридина в конц. водн. р-ре $ZnCl_2$. Кольцо 2-аминопиридина, которое, как предполагается (Houtz R. C., Text. Res. J., 1950, **20**, 786—801), образуется на первой стадии термич. обработки, должно иметь максимум около 300 *мμ*. На основании этого делается вывод, что вначале образуется пиридин, а не 2-аминопиридин. Это можно объяснить, приняв, что в I из-за р-ции децианизации, идущей параллельно полимеризации, нет требуемого стехиометрией кол-ва CN-групп. Э. Б.

61758. **Деструкция цепи при окислении латекса гевеи. I. Бевилаккуа** (Chain scission in the oxidation of hevea. I. Bevilacqua E. M.). J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5394—5395 (англ.)

Изучена окислительная деструкция латекса гевеи (I) при 130, 140 и 150°. Показано, что эффективность распада, выраженная числом молей поглощенного O_2 на каждый акт деструкции, возрастает с повышением т-ры от 11 молей O_2 при 130° до 6,2 моля при 140 и 150° на каждую распавшуюся связь. Это соотношение соответствует схеме окислительной деструкции сквалена (Bolland J. L., Hughes H., J. Chem. Soc., 1949, 492) и согласуется с результатами исследования деструкции каучука в латексе (см. сообщение II РЖХим, след. реф.). Предполагается, что высокая эффективность окисления вулканизованного каучука связана с распадом в местах структурирования. Пленки толщиной не более 0,01 *см* окисляют в трубках с O_2 при постоянном давлении (1*ат*). Распад O_2 измеряют по изменению объема, мол. вес окисленной I рассчитывают по соотношению между характеристич. вязкостью, измеренной в C_6H_6, и числовым средним значением мол. веса (Carter W. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1480). К. С.

61759. **Деструкция цепи при окислении латекса гевеи. II. Бевилаккуа** (Chain scission in the oxidation of hevea. II. Bevilacqua E. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5396—5399 (англ.)

Изучено окисление латекса натурального каучука (I), содержащего 67—68,5% твердого в-ва, при 90° и давл. O_2 1,8 *ат*. Кол-во поглощенного O_2 измеряют по падению давления. Скорость окисления I найдена по-

стоянной; она значительно выше начальной скорости окисления сухого каучука из I и зависит от наличия следов металла, напр. Cu. Стадией, контролирующей общую скорость процесса, является перенос ионов между фазами. Эффективность деструкции кислородом и выход летучих продуктов не зависят от конц-ии ионов металла. Число распавшихся при окислении связей в I рассчитывают исходя из мол. веса, определенного вискозиметрически в р-ре $CHCl_3$. Эффективность деструкции, общая кислотность, кол-во CO_2 и летучих к-т являются линейными функциями кол-ва поглощенного O_2. На каждый акт деструкции образуется 2,02 моля CO_2 и 1,75 *экв* к-ты. Хромотографич. методом показано, что смесь летучих к-т содержит только равные кол-ва CH_3COOH и HCOOH. Предложена схема окисления, согласно которой первичными продуктами р-ции являются перекиси (Bolland J. L., Hughes H., J. Chem. Soc., 1949, 492), а конечными продуктами RCH_2COCH_3, HCOOH, CH_3COOH, CO_2 и H_2O. Общее кол-во поглощенного O_2 (18,5 моля на 1 моль распавшихся звеньев) больше, чем необходимо для деструкции, и значительная часть O_2 расходуется, повидимому, на образование гидроксильных и эфирных групп. К. С.

61760. Щелочной гидролиз полимеров, содержащих амидные группы. Коникс, Сметс, Мунс (Alkaline hydrolysis of amide group containing polymers. Conix Andre, Smets Georges, Moens Jacques), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 200—206 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

Установлено, что скорость (*V*) и энергия активации (*E*) р-ции щел. гидролиза поли-N-виниллактамов (поливинилпиролидон, поливинилкапролактам), сополимеров метиленмасляного лактама с акриловой к-той и винилпиролидона с малеиновой к-той, полиакриламида, сополимера акриловой к-ты с акриламидом и N-диалкилацетиламида близки к *V* и *E* их структурных аналогов (перечисленных в том же порядке)· N-изопропил-γ-валеролактам, масляного лактама, капролатама, пирролидон-N-уксусной к-ты, пропионамида и N-диалкилпропионамида. Замещение H при N на алкил увеличивает прочность амидной связи. Наличие же карбоксильных групп в алкильном заместителе при N облегчает гидролиз амидной связи. Интерпретация результатов основана на влиянии индуктивных эффектов и стерич. препятствий различных заместителей. Р. М.

61761. О полиэфирах. Сообщение 9. Свойства полиэфира, полученного из ацетилендикарбоновой кислоты. Батцер, Вейссенбергер (Eigenschaften der Polyester der Acetylendicarbonsäure. 9. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans, Weißenberger Gustav), Makromolek. Chem., 1953, 11, № 1, 83—84 (нем.)

Описаны свойства полиэфира (ПЭ) из ацетилендикарбоновой к-ты (I) и гексаметиленгликоля (II), а также ПЭ из II и янтарной (III), малеиновой (IV) и фумаровой (V) к-т; мол. вес. полиэфиров ~50 000. Перечисляются к-та, из которой получен ПЭ, т. пл. ПЭ, в °C, внешний вид ПЭ, число вязкости ($Z\eta = k \cdot n^x$) для р-ров ПЭ в C_6H_6 при 20°, $Z\eta$ для р-ров ПЭ в $CHCl_3$ при 20°: **III**, 58, волокнистый, $3{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}70}$; $2{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}79}$; **IV**, —, смолообразный, $4{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}60}$; $2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}73}$; **V**, 104, волокнистый, —, $2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}80}$; **I**, —, пластичный, $7{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}55}$; $5{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}61}$. Каталитич. гидрированием ПЭ из I и II получают ПЭ из II и III. Скорость гидрирования уменьшается с увеличением мол. веса ПЭ. Сообщение 8 РЖХим, 1955, 46071. С. В.

61762. О полиэфирах. Сообщение 10. Полиэфиры из циклоалифатических соединений. Батцер, Фриц (Polyester aus cycloaliphatischen Verbindungen. 10. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans, Fritz Gerhard), Makromolek. Chem., 1953, 11, № 1, 85—86 (нем.)

Определены т-ра плавления и способность к волокнообразованию некоторых циклич. полиэфиров (ПЭ). Перечисляются исходные в-ва, т. пл. ПЭ в °C, способность ПЭ к волокнообразованию: терефталевая к-та (I), гликоль (II), 265, +; I, бутандиол (III), 226, +; I, гександиол (IV), 152, +; I октандиол, 132,+; *транс*-хинит (V), янтарная к-та, 270,+; V, себациновая к-та (VI), 142, +; бицикло-(2,2,2)-октандиондикарбоновая к-та (VII), III, 180, +; VII, IV, 160,+; *транс*-гексагидротерефталевая к-та (VIII), III, 160, +; VIII, IV, 115, +; *цис*-хинит, VI, 75,—; сукцинилянтарная к-та, IV, образует трехмер при 180°, не плавясь. Авторы делают заключение, что для получения ПЭ с высокими т-рами плавления и хорошими волокнообразующими свойствами наличие ароматич. системы не обязательно, сложноэфирные карбонильные группы могут находиться и непосредственно у циклич. части; особенно большое значение имеет симметрия молекулы. С. В.

61763. О полиэфирах. Сообщение 11. О сложных полиэфирах ацетилендикарбоновой кислоты. Батцер, Вейссенбергер (Über Polyester der Acetylendicarbonsäure. XI. Mitteilung über Polyester. Batzer H., Weißenberger G.), Makromolek. Chem., 1954, 12, № 1, 1—19 (нем.)

Сложные полиэфиры (I) ацетилендикарбоновой к-ты получены поликонденсацией ацетилендикарбоновой к-ты [т. пл. 178—179° (разл.)] с гекса-, гепта- и декандиолами. I представляют собой пластич. смолы, неспособные к образованию волокон. Тройная связь была определена каталитич. гидрированием 2%-ного р-ра I в C_6H_6 при ~20° в присутствии 10%-ного $Pd/BaSO_4$; скорость гидрирования зависит от мол. веса I и тем выше, чем ниже мол. вес. I. Установлено, что I имеют линейное строение. З. Н.

61764. О полиэфирах. Сообщение 12. О зависимости числа вязкости от концентрации для полимеров линейного и разветвленного строения. Батцер (Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl bei linearen und verzweigten Makropolymeren. 12. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans), Makromolek. Chem., 1954, 12, № 2, 145—154 (нем.)

Показано, что для сложных полиэфиров (СП) линейного строения, полученных из янтарной и пимелиновой к-т и 1,6-гександиола, зависимость числа вязкости от конц-ии является линейной (конц-ия выше 0,5 *г/л*). В случае разветвленных СП, полученных из тех же к-т и гексантриола, кривая, выражающая эту зависимость, проходила через минимум и максимум. Предполагая, что эта величина отклонения от линейной зависимости может служить мерой для оценки степени разветвленности, автор провел измерения для 2 образцов поливинилхлорида, один из которых вел себя аналогично разветвленным СП, а другой — линейным. См. пред. реф. З. Н.

61765. О полиэфирах. Сообщение 13. Доказательство однородности строения цепи линейных полиэфиров. Батцер (Über den Nachweis des polymereinheitlichen Aufbaues linearer Polyester. 13. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans), Angew. Chemie, 1954, 66, № 17/18, 513—519 (нем.)

Изложены основные признаки, могущие объяснить строение высокомолекулярного соединения. Описаны методы синтеза полиэфиров (ПЭ); особое внимание обращено на методы, приводящие к получению ПЭ высокого мол. веса. Доказательство линейного строения ПЭ может быть осуществлено посредством сопоставления мол. весов ПЭ, определенных различными методами (вискозиметрическим, по концевым группам, осмометрич. методом, методом светорассеяния). На примере ПЭ малеиновой, фумаровой, ацетилендикарбоновой к-т и гександиола-1,6

рассмотрен межцепной обмен между полимераналогами. Обсуждено соотношение между числом вязкости ПЭ и его мол. весом, а также связь числа вязкости с формой макромолекулы в р-ре. Библ. 54 назв. С. В.

61766. О полиэфирах. Сообщение 14. О сложноэфирной конденсации полиэфиров и получении реакционноспособных полиэфиров. Хольтшмидт (Über Esterkondensationen an Polyestern und die Herstellung reaktionsfähiger Polyester. 14. Mitteilung über Polyester. Holtschmidt Hans), Makromolek. Chem., 1954, 13, № 2—3, 141—170 (нем.; рез. англ.)

С целью изучения связи между хим. строением и физ. свойствами полимеров синтезированы и исследованы полиэфиры (ПЭ), содержащие в своей молекуле группы, способные реагировать с другими в-вами (напр., первичными аминами), давая различные замещенные ПЭ. Наиболее пригодными для этой цели оказались ПЭ, полученные из диола (I) [полный ω-оксиалкиловый эфир циклогександион-2,5-дикарбоновой-1,4 к-ты (II-к-та)] синтезированного из ПЭ янтарной к-ты (III) по р-ции Дикмана. Выход I не зависит от мол. веса применяемого ПЭ, но изменяется от числа $—CH_2$-групп в гликоле. Так, выход I из полигексаметиленсукцината (IV) составляет 60%, из политетраметиленсукцината 23%; в случае полиэтиленсукцината р-ция протекает взрывоподобно и приводит к образованию коксообразного продукта. Поликонденсацией полного ω-оксигексилового эфира II с дикарбоновыми к-тами в р-ре получают линейные ПЭ общей ф-лы *A*, где $m=2$ (V) и 8 (VI) (проведение поликонденсации в расплаве сопровождается образованием трехмера). ПЭ с мол. весом ~20 000 растворимы в обычных р-рителях и хорошо образуют

$$HO(CH_2)_nOOCCH\left\langle\begin{matrix}COCH_2\\CH_2CO\end{matrix}\right\rangle CHCOO(CH_2)_nOH \qquad \text{I}$$

$$\left[-OOC(CH_2)_mCOO(CH_2)_6OOCCH\left\langle\begin{matrix}COCH_2\\CH_2CO\end{matrix}\right\rangle CHCOO(CH_2)_6\right]_x \qquad A$$

$$\left[-OOC(CH_2)_2COO(CH_2)_6OOCC\left\langle\!\!\langle\begin{matrix}C(NHR)CH_2\\CH_2C(NHR)\end{matrix}\right\rangle\!\!\rangle CCOO(CH_2)_6\right]_x \qquad Б$$

$$\begin{matrix}-CCH_2C- & OCO(CH_2)_5NH_2 & —CCH_2C-\\ \| \quad \| & \mp \qquad \pm & \| \quad \|\\ -CCH_2C— & NH_2(CH_2)_5COO- & CCH_2C-\end{matrix} \qquad В$$

$$\left[\begin{matrix}Cu-O-C-CH_2-C-C(OR)=O\\ \downarrow \qquad\quad \| \qquad\quad \| \qquad\qquad \uparrow\\ O=C(OR)C-CH_2-C—O—Cu\end{matrix}\right] \qquad Г$$

$$\left[-OCOCH\left\langle\begin{matrix}CH_2\\COCO\end{matrix}\right\rangle CHCOO(CH_2)_6-\right]_x \qquad Д$$

волокна. Взаимодействием V с первичными алифатич. и ароматич. аминами (обычно амин берется в 2-3-кратном избытке) получают ПЭ типа *Б*, где R: $-CH_3$, $-C_4H_9$, $-C_{18}H_{37}$, $-C_6H_5$, α-$C_{10}H_7$ β-$C_{14}H_9$, $-(CH_2)_{10}COOH$, $-(CH_2)_5COOH$, $-(CH_2)_2OH$. Р-цию ПЭ с аминами для подавления деструкции ПЭ за счет р-ции аминолиза проводят в разбавителях — толуоле или C_6H_6 в присутствии лед. CH_3COOH. V реагирует с анилином (VII) быстро и количественно, чего не наблюдается при взаимодействии V с α-нафтиламином (VIII), β-аминоантраценом (IX), что можно объяснить стереохимическими препятствиями, возникающими вследствие больших размеров замещающих групп. Обмен VIII с VI протекает количественно. Введение в V и VI боковых алифатич. и ароматич. аминогрупп снижает т-ры плавления ПЭ и уменьшает способность к волокнообразованию. Диалкиламинозамещенные ПЭ представляют собой воскообразные продукты, диариламинозамещенные ПЭ обладают каучукоподобными свойствами. Каучукоэластичные свойства ярче выражены у α-нафтиламинозамещенного ПЭ, чем у фениламинозамещенного. Наиболее хорошо выраженными каучукоэластичными свойствами обладают ПЭ, содержащие остатки ω-аминоундекановой к-ты (X) и ε-аминокапроновой к-ты (XI), что можно объяснить своеобразной «солеобразной» вулканизацией типа *В*. С тяжелыми металлами, особенно с железом и медью, I дает внутрикомплексные соединения *Г*; в случае ПЭ возникает сетчатый макромолекулярный комплекс металла. Комплекс с железом некаучукоподобен и дает красные нерастворимые волокна. Пленки комплекса ПЭ с медью, полученные из р-ра в $CHCl_3$, зеленого цвета и обладают значительной прочностью. Были предприняты попытки получения замещ. ПЭ на основе ПЭ малоновой (XII) и глутаровой (XIII) к-т. Однако высокомолекулярный ПЭ из XII получить не удалось, а конденсация ПЭ из XIII с эфиром щавелевой к-ты по Дикману, приводящая к получению ПЭ типа *Д*, также не дала хороших результатов. Конденсацией 200 *г* технич. III с 200 *г* технич. гександиола в присутствии 8 *г* *п*-толуолсульфокислоты (XIV) в 100 *мл* толуола (XV) (в ходе р-ции добавляют еще 500 *мл* XV) получают IV с мол. весом ~8000 ($Z\eta$ в $CHCl_3$ $3{,}20\cdot10^{-2}$). Были также получены IV с мол. весами 3700; 5200; 3100; 17000; 32500. Для получения I ($n=6$) 350 *г* IV смешивают с 65 *г* Na (в N_2), добавляют 30 *мл* спирта, нагревают постепенно до 105—110° и избыток Na удаляют CH_3OH; получают полный ω-оксигексиловый эфир II (XVI), выход 58%, т. пл. 97° (из XV). Поликонденсацией 40,8104 *г* XVI с 11,09 *г* II в присутствии 1,00 *г* XIV в XV (исходный объем 175 *мл*) в течение 18 час. получают 45 *г* V, двукратно переосажденного CH_3OH. Нагреванием 16,8 *г* гексаметилендиизоцианата и 14,0 *г* XVI в виде 30%-ного р-ра в хлорбензоле получают полиуретан с $Z\eta$ в $CHCl_3$ $4{,}21\cdot10^{-2}$. 2 *г* V в 30 *мл* C_6H_6 смешивают с р-ром 4,7 *г* VII в 15 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 2 часа и осаждают продукт р-ции CH_3OH; т. размягч. 75°. Также проводят р-цию V с VIII и IX. Для получения *н*-бутиламинозамещенного ПЭ к 5 *г* нефракционированного V ($Z\eta$ $5{,}21\cdot10^{-2}$) в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют 7,5 *г* *н*-бутиламина в 10 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят 1 час. Аналогично проводят р-цию и с другими алифатич. аминами. 5 *г* VI в 30 *мл* VI смешивают с р-ром 15 *г* X в 20 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят 3 часа. Полученный продукт очищают переосаждением CH_3OH. Аналогично проводят обмен V с XI. Кипячением 20 *г* VI с 15 *мл* этаноламина в 50 *мл* C_6H_6 получают β-оксиэтиламинозамещенный VI. В статье описаны физ. свойства полученных ПЭ, их фракционирование, определение мол. веса осмометрическим методом и результаты вискозиметрических измерений. С. В.

61767. О полиэфирах. Сообщение 15. О гидроароматических полиэфирах. Экспериментальные данные к теории волокнообразования. Батцер, Фриц (Über hydroaromatische Polyester, ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Faserbildung. 15. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans, Fritz Gerhard), Makromolek. Chem., 1954, 14, № 2—3, 179—232 (нем.; резюме англ.)

С целью изучения связи между хим. строением и физ. свойствами линейных полиэфиров (ПЭ), синтезированы ПЭ из *цис*-(I) и *транс*-(II) гексагидротерефталевой к-т и алифатич. гликолей, *цис*-(III) и *транс*- (IV) хинитов и алифатич. дикарбоновых к-т, а также ПЭ из других гидроароматич. соединений. Перечисляются шифр ПЭ, исходные в-ва: (к-та, гликоль), т. размягч. ПЭ в °С, способность к волокнообразованию: (V), II, бутандиол (VI), 155, хорошая; (VII), II, гександиол (VIII), 120, хорошая; (IX), II, октандиол (X), 105, хорошая; (XI), I, VI, 87—94, не образует волокон; (XII), I VIII, 65—73, не образует волокон; (XIII), I, X, 60—67, не образует волокон; (XIV), бицикло-[2,2,2]-октандион-2,5-дикарбоновая-1,4-к-та (XV), VIII, 155, хорошая; (XVI), XV, VI, 180, хорошая; (XVII), циклогександион-2,5-диуксусная-1,4 к-та (XVIII), VIII, —,

дает только продукт сетчатого строения; (**XIX**), щавелевая к-та, **IV**,>300, —, (**XX**), янтарная к-та (**XXI**), **IV**, 270, образует волокна; (**XXII**), глутаровая к-та (**XXIII**), **IV**, 213, образует волокна; (**XXIV**), адипиновая к-та (**XXV**), **IV**, 230, образует волокна; (**XXVI**), пимелиновая к-та (**XXVII**), **IV**, 175, образует волокна; (**XXVIII**), пробковая к-та (**XXIX**), **IV**, 181, образует волокна; (**XXX**), себациновая к-та (**XXXI**), **IV**, 143, образует волокна; (**XXXII**), бутилянтарная к-та (**XXXIII**), **IV**, воскоподобен, не образует волокон; (**XXXIV**), **XXI**, **III**, 100—110, не дает вытягиваемых волокон; (**XXXV**), **XXV**, **III**, 90—96, не дает вытягиваемых волокон; (**XXXVI**), **XXXI**, **III**, 74—78, не дает вытягиваемых волокон; (**XXXVII**), **II**, **IV**,>300,—; (**XXXVIII**), **II**, **III**, 180—190, слабое волокнообразование; (**XXXIX**), **I**, **III**, 130—140, не дает вытягиваемых волокон; (**XL**), *транс-п*-оксициклогексанкарбоновая к-та (**XLI**),>340,—; (**XLII**), *цис-п*-оксициклогексанкарбоновая к-та (**XLIII**), 95—105, не образует волокон. По т-ре размягчения ПЭ из **I**,**II** занимают промежуточное положение между соответствующими ПЭ из алифатич. и ароматич. дикарбоновых к-т. Незначительная способность к кристаллизации, отсутствие волокнообразования у ПЭ из **I** обусловлена ассиметричным строением **I** [аналогичное явление наблюдалось у ПЭ из малеиновой к-ты (Batzer H., Mohr B., Makromolek. Chem., 1952, **8**, 217) и ацетилендикарбоновой к-ты (см. сообщение 11, РЖХим, 1956, 61763)]. Тот факт, что ПЭ из **I** являются твердыми в-вами, может быть объяснен жесткостью полимерной цепи за счет циклогексановых колец. ПЭ из **II** обладают, по сравнению с ПЭ из **I**, более симметричным строением, что и приводит к возрастанию кристаллизационных сил, способности образовывать волокна, к повышению т-ры размягчения. Т-ра размягчения ПЭ из **II** по сравнению с соответствующими ПЭ из терефталевой к-ты (**XLIV**) (**XLIV** к-та) значительно ниже. Это обстоятельство авторы объясняют тем, что **II** существует в двух таутомерных хим. неразделяемых формах: у первой формы (а) карбоксильные группы выступают наружу относительно плоскости кольца, у второй формы (б) они расположены в плоскости кольца. Так как **XLIV** имеет строение соответствующее только форме (б), то ПЭ из **XLIV** будут иметь более регулярное строение цепи по сравнению с ПЭ из **II**, где плотность упаковки цепей будет нарушена наличием двух таутомерных форм, что и приведет к понижению т-ры размягчения ПЭ из **II**. Авторы считают, что этим обстоятельством можно объяснить различие между ПЭ из **II** и ПЭ из **XLIV**, не прибегая к гипотезам, выдвинутым английскими и американскими учеными (Edgar O. B., Hill R., J. Polymer Sci., 1952, **8**, 1; Mark H., Ind. Engng Chem., 1952, **44**, 2124; Jzard E. F., J. Polymer Sci., 1952, **9**, 35). При синтезе ПЭ из **II** превращения **II** в **I** не наблюдалось. В случае получения ПЭ из **I** происходит частичное превращение *цис*-формы в *транс*-форму. ПЭ из **I** содержат 8—10% **II**. Были получены также смешанные ПЭ из **I** и **II** с **VIII**. Кривая изменения т-ры размягчения таких ПЭ в зависимости от содержания **II** в ПЭ имеет минимум, приходящийся на ПЭ, содержащий 20% **II**, т-ра размягчения которого ~47°. Т-ра размягчения ПЭ из **IV** всегда несколько выше т-ры размягчения соответствующих ПЭ из **XLIV** (сравнивают ПЭ с одинаковым числом атомов между ядрами, напр., **XVI** с полиэтилентерефталатом, **XXIV** с политетраметилентерефталатом и т. д.). ПЭ из **IV** обладают хорошими волокнообразующими свойствами и приблизительно одинаковой с ПЭ из **XLIV** растворимостью. Увеличение числа атомов между кольцами в ПЭ из **IV** сопровождается понижением т-ры размягчения, причем ПЭ из **IV** с нечетным числом атомов между ядрами обладают более низкими т-рами размягчения (**XXII**, **XXVI**). Это понижение т-ры размягчения у ПЭ из **IV** и дикарбоновых к-т с нечетным числом атомов C в молекуле авторы объясняют *цис-транс*-изомерией алифатич. дикарбоновых к-т в отношении плоскости зигзагообразной цепи, в результате чего нечетночленные дикарбоновые к-ты, имеющие *цис*-конфигурацию, дают ПЭ с более низкими т-рами размягчения. Наличие боковой бутильной группы у **XXXII** нарушает симметрию молекулы, результатом чего является отсутствие у ПЭ кристалличности и способности образовывать волокна. Т-ры размягчения ПЭ из **III** значительно ниже т-р размягчения ПЭ из **IV**, но несколько выше т-р размягчения ПЭ из **I**. Способность к волокнообразованию у ПЭ из **III** отсутствует. При поликонденсации **III**, хотя она и проводится в мягких условиях (в р-ре, при 100°), нельзя совершенно избежать частичного превращения **III** в **IV** и ПЭ из **III** содержат в своем составе от 4 до 7% **IV**. Были получены также смешанные ПЭ из **III** и **IV** с **XXXI**. Миним. т-рой размягчения (~60°) обладает ПЭ, содержащий в своем составе 15—20% **IV**. **XXXIX** соответствуют ПЭ из **XLIII**, однако, у последнего, ввиду дополнительной ассиметрии молекулы (за счет наличия в одном кольце двух различных групп: -COOH и -OH) т-ра размягчения ниже. Исходя из полученных данных, авторы делают заключение, что для получения ПЭ с высокими т-рами размягчения и хорошими волокнообразующими свойствами: 1) не обязательно наличие у ПЭ ароматич. строения; 2) сложноэфирная группа не обязательно должна стоять непосредственно у ядра; 3) особенно большое значение имеет симметрия молекулы. В статье приведены результаты исследований зависимости числа вязкости от числа членов цепи ($Z\eta = K \cdot n^x$). Перечисляются ПЭ, $Z\eta = K \cdot n^x$ (в хлф.): полигексаметиленмалонат, $2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}78}$; **XIII**, $2{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}79}$; **XXXVI**, $2{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}73}$; полигексаметиленсукцинат, $2{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}79}$; полигексаметиленфумарат, $2{,}55 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}80}$; **IX**, $2{,}1 \cdot 10^{-4}\ n^{0{,}84}$; **XXX**, $2{,}15 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}86}$; смешанный ПЭ из 50% **III**, 50% **IV** и **XXXI**, $2{,}17 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}83}$; смешанный ПЭ из 70% **III**, 30% **IV** и **XXXI**, $2{,}35 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0{,}80}$. Зависимость $Z\eta$ от n для ПЭ из **I**—**IV**, смешанных ПЭ из **III**, **IV** и **XXXI** представлена также графически. **I** и **II** получают гидрированием диметилового эфира терефталевой к-ты (Fichter F., Helbro Th., Helv. chim. acta, 1938, **21**, 141). **II** получают 12-часовым нагреванием смеси **I** и **II** при 140° с равным кол-вом конц. HCl (Baeyer A., Liebigs Ann. Chem. 1888. **245**, 173; 1889, **251**, 257). **I** выделяют из смеси изомеров экстракцией $CHCl_3$ и затем очищают (Malachowski R., Jankiewiczowa J., Ber. Dtsch. chem. ges., 1934, **67**, 1783). Диэтиловый эфир **XV** (**XLV**) получают нагреванием при 130° натриевой соли эфира сукцинилянтарной к-ты (**XLVI**) с дибромэтаном, выход 68%, или нагреванием **XLVI** в автоклаве при 160° с дихлорэтаном, выход 37%, т. пл. 111—112°. **XV** получают омылением **XLV**. Изомерную смесь эфиров **XLI** и **XLIII** получают гидрированием этилового эфира *п*-оксибензойной к-ты (Owen L. N., Robins P. A., J. Chem. Soc. (London), 1949, 330), выход 59%. Омылением эфиров **XLI** и **XLIII** 20%-ным р-ром NaOH получают изомерную смесь **XLI** и **XLIII**, т. пл. 115—119°. Для разделения изомеров 0,28 моля изомерной смеси кипятят 4 часа с 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и перегоняют в вакууме, получают 11 *г* лактона **XLIII**, т. пл. 126—126,5°, гидролизом которого щелочью на холоду получают **XLIII**, т. пл. 151,5—152, °, 14 *г* 4-ацетоксициклогексанкарбоновой к-ты, т. пл. 135—136°, омылением которой получают **XLI**, т. пл. 146,5—147,5°. **III** и **IV** получают гидрированием гидрохинона (Senderens J., Aboulenc J., Compt. rend., 1921, **173**, 1365), выход изомерной смеси 55%. **III** и **IV** из изомерной смеси вы-

деляют через их диацетатные производные: 200 *г* смеси кипятят 4 часа с 1000 *г* $(CH_3CO)_2O$ и небольшим кол-вом *n*-толуолсульфокислоты (**XLVII**) и получают эфир CH_3COOH и хинита (**XLVIII**), выход 88%, т. кип. 116—118°/16 *мм*. Для получения диацетата *транс*-хинита фильтруют **XLVIII** при 40° и промывают осадок спиртом, выход 119 *г*, т пл. 103—104° (испр.). Диацетат *цис*-хинита переходит в фильтрат, его выделяют и очищают (Perrin T. D., White W. C., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1542; Svirbely J., Lander J. J., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3756), получают в-во с т. пл. 40,6—41,1°. **III** и **IV** получают омылением их ацетатов при помощи $Ba(OH)_2$. Т. пл. **III** 112,3—112,7° (испр.), т. пл. **IV** 142,6—143,1° (испр.). ПЭ получают поликонденсацией в расплаве или в р-ре. В качестве р-рителей применяют C_6H_6, толуол, хлорбензол, бромбензол, дифенил, α-метилнафталин. Катализатором служит **XLVII**. В статье приведены подробные данные об условиях проведения поликонденсации. Описаны результаты омыления ПЭ, осуществляемого 2—3-дневным встряхиванием ПЭ с омыляющей смесью (60 ч. спирта, 10 ч. NaOH, 10 ч. воды, 20 ч. толуола) при ~20°. Приведены данные о фракционировании ПЭ, определении их мол. весов методом осмометрии и результаты вискозиметрич. измерений. С. В.

61768. О полиэфирах. Сообщение 16. О линейных алифатических полиэфирах, в частности о полиэфирах щавелевой кислоты. Батцер, Ланг (Über lineare, aliphatische Polyester, insbesondere Polyester der Oxalsäure. 16. Mitteilung über Polyester. Batzer Hans, Lang Heinz), Makromolek. Chem., 1955, 15, № 2/3, 211—242 (нем.)

Описаны синтез и свойства полиэфиров (ПЭ) щавелевой (**I**), глутаровой (**II**), пимелиновой (**III**), янтарной (**IV**) и себациновой (**V**) к-т. ПЭ получены р-цией полиэтерификации в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Приведены данные о влиянии на полиэтерификацию конц-ий катализатора и р-ра, т-ры, продолжительности р-ции. Наилучшие условия получения ПЭ в толуоле следующие (перечисляются исходные в-ва, продолжительность р-ции в час., конц-ия р-ра в %, конц-ия катализатора в %): **I** + гександиол (**VI**), 8, 25, 1; **I** + гептандиол (**VII**), 8, 25, 1; **IV** + **VI**, 21, 20, 2; **II** + **VI**, 24, 20, 2; **III** + **VI**, 27, 20, 2; **V** + **VI**, 32, 20, 2 (в случае полигексаметиленоксалата (**VIII**) и полигептаметиленоксалата вначале поликонденсация проводилась 1 час в C_6H_6). Приведенные данные показывают, что уменьшение кислотности применяемой к-ты требует большей продолжительности р-ции. Исследование т-р размягчения ПЭ (перечисляются исходные компоненты ПЭ, т. размягч. в °С: **I** + этиленгликоль, 173; **I** + триметиленгликоль 87—88; **I** + 1,4-бутандиол, 96—98; **I** + **VI**, 73—76; **I** + **VII**, 31—33; **I** + 1,10-дикандиол, 77—79; **IV** + **VI**, 53—56; **II** + **VI**, 36—38; **III** + **VI**, 52—54; **III** + 1,5-пентандиол, 39—40; **V** + **VI**, 63—65) показало, что как в ряду ПЭ из **I** и различных гликолей, так и в ряду ПЭ из **VI** и различных дикарбоновых к-т кривая изменения т-р размягчения в зависимости от числа CH_2-групп в к-те или в гликоле имеет зигзагообразный характер. На нефракционированных ПЭ было показано, что способность к волокнообразованию у ПЭ зависит от их среднего мол. веса. Способность давать волокна у ПЭ одинакового строения (с четным числом атомов углерода в молекуле) проявляется приблизительно при одинаковом числе сложноэфирных групп (последние определяются отношением среднего мол. веса к мол. весу повторяющейся единицы). У ПЭ с нечетным числом атомов углерода в молекуле способность образовывать волокна проявляется при более высоком мол. весе. Перечисляются исходные компоненты ПЭ, средний мол. вес и число сложноэфирных групп, при которых ПЭ способен давать пленки, средний мол. вес и число сложноэфирных групп, при которых ПЭ начинает давать волокна: **I** + **VI**, 10 000, 120, 14 000, 160; **I** + **VII**, 18 000, 200, 20 000, 220; **IV** + **VI**, 14 000, 140, 18 000, 180; **II** + **VI**, 22 000, 205, 27 000, 250; **III** + **VI**, 23000, 190, 28000, 230; **V** + **VI**, 20000, 140, 24 000, 170. В статье приведены данные о растворимости ПЭ в $CHCl_3$, C_6H_5Cl, диоксане, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6, тетрагидрофуране, а также значения осмотич. константы B для различных ПЭ в $CHCl_3$. Перечисляются исходные компоненты ПЭ, $B \cdot 10^5$ для ПЭ в $CHCl_3$: **I** + **VI**, 1,03; **I** + **VII**, 0,92; **IV** + **VI**, 0,86; **II** + **VI**, 0,90; **III** + **VI**, 1,02; **V** + **VI**, 0,91. Описано фракционирование ПЭ, определение мол. весов методами осмометрии и вискозиметрии. Приведены значения K и x в уравнении $Z_\eta = K \cdot n^x$ для р-ров ПЭ в C_6H_6 и $CHCl_3$. Так для р-ров ПЭ в C_6H_6 $K = 3{,}1—5{,}0 \cdot 10^{-4}$ и $x = 0{,}67—0{,}72$; для р-ров ПЭ в $CHCl_3$ $K = 2{,}2—4{,}0 \cdot 10^{-4}$ и $x = 0{,}72—0{,}79$ при $n \sim 2000$. При 20° приближенные ф-лы для р-ра ПЭ в C_6H_6 будут $Z\eta = 4 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,70}$ (для $n \sim 2000$) и для р-ра в $CHCl_3$: $Z\eta = 2{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,78}$ (для $n \sim 2000$). Рассмотрены также хим. свойства ПЭ. Для ПЭ из **I**, в противоположность большинству других алифатич. ПЭ, характерна легкая гидролизуемость даже под действием влаги воздуха. Так при продолжительном стоянии на воздухе (65 дней) при 20° $Z\eta \cdot 10^2$ **VIII** понижается с 6,5 до 1,56. Особенно быстро гидролиз ПЭ из **I** протекает под действием щелочей. В присутствии 0,25 н. р-ра NaOH в CH_3OH при 20° (гетерогенный гидролиз) уже через несколько минут омыляется 50% сложноэфирных групп ПЭ. В случае других ПЭ, напр., полигексаметиленглутарата, для омыления ПЭ на 50% в тех же условиях требуется 20 час. В статье приведены также данные о расщеплении диазометаном ПЭ из **I**, предварительно обработанных фенилизоцианатом. Взаимодействие ПЭ из **I** с аммиаком, этиламином, анилином в спирте на холоду сопровождается образованием производных **I** — оксамида, N, N′-диэтилоксамида, N, N′-дифенилоксамида. С. В.

61769. О полиэфирах. Сообщение 17. О химической предпосылке волокнообразования. Батцер (Über die chemische Voraussetzung fur die Faserbildung. 17. Mitt. über Polyester. Batzer Hans), Angew. Chemie, 1955, 67, № 19—20, 556—560 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 43 назв. С. В.

61770. О полимеризации и катализаторах полимеризации. Сообщение 2. α- -Окси-, α-аминосульфоны и сульфиновокислые соли органических оснований как катализаторы полимеризации. Бредерек, Бедер, Вонхас (α-Oxy-, α-Amino-sulfone und sulfinsaure Salze organischer Basen als Polymerisationskatalysatoren. Bredereck Hellmut, Bäder Erich, Wohnhas Adolf), Makromolek. Chem., 1954, 12, № 2, 100—109 (нем.)

Показано, что описанные в сообщении I (см. РЖХим, 1955, 2039) α-оксисульфоны (ОС), α-аминосульфоны (АС) и сульфоновокислые соли органических оснований (СС) являются вместе с другими компонентами инициаторами полимеризации в блоке мономер-полимерных смесей метилметакрилата (**I**) при комнатной т-ре. Вышеназванные соединения испытывались по следующей методике: 50—100 *мг* препарата растворяют при комнатной т-ре в 1,5—2 *мл* мономерного **I** и добавляют полимер **I** с 4% перекиси бензоила (**II**) до образования еще взбалтывающейся массы. По изменению т-ры во времени судили о ходе полимеризации, которая заканчивалась по достижении максим. т-ры. Исследованы следующие соединения (в скобках время полимеризации в минутах при комнатной т-ре и при 35°): оксиметилфенилсульфон (13, 6), *n*-толилоксиметил-

сульфон (III) (13—15, 6—7), α-оксибутил-*n*-толилсульфон (11—13, 5), оксидецил-*n*-толилсульфон (20, —), оксиметил-*n*-хлорфенилсульфон (—, 8), α-оксибутил-*н*-октилсульфон (18, —), оксиметил-*н*-додецилсульфон (20—30, 5—10), N-метил-*бис*-(*n*-толилсульфонметил)-амин (IV) (24—26, 8), N-этил-*бис*-(*n*-толилсульфонметил)-амин (V) (14—15, 6), *бис*-(*n*-толилсульфонметил)-этаноламин (15—16, 6—7), *n*-толилсульфонметил-фениламин (—, 14—15), *n*-толилсульфонметилфенил-этиламин (—, 13—15), *бис*-(*н*-октилсульфонметил)-метиламин (15, —), фенилсульфиновокислый ди-*н*-гексил)-амин (15, 7), фенилсульфиновокислый анилин (20, —), толилсульфиновокислый ди-*н*-бутиламин (13—14, 6—7), толилсульфиновокислый пиперидин (13, 5—6), толилсульфиновокислый фенилгидразин (—, 7—8), *н*-октилсульфиновокислый бензиламин (10—11, —), диоксиметилсульфон (—, 16), *бис*-(фениламинометил)-сульфон (19, 6,5—7), *бис*-(*n*-толиламинометил)-сульфон (25, 10). Следующие соединения оказались неактивными: этиловый эфир *n*-толуолсульфиновой к-ты, ангидрид *n*-толуолсульфиновой к-ты, метил-*n*-толилсульфон, *n*-толилсульфонэтанол, хлорметил-*n*-толилсульфон, бромметил-*n*-толилсульфон, иодметил-*n*-толилсульфон, *n*-толилсульфонуксусная к-та, ее амид и гидразид, ди-*n*-толилдисульфон, этиленди-*n*-толилдисульфон, S-*n*-толиловый эфир *n*-толилтиосульфокислоты, *n*-толуолсульфамид, N-метил-N-бензил-*n*-толуолсульфамид, Na-соль *n*-толуолсульфиновой к-ты, ронгалит, бисульфитные соединения CH_2O и CH_3CHO, 1-аминоэтансульфокислота. α-аминобензилсульфокислота, «нейтральный ангидроформальдегиданилин» ($C_{14}H_{16}O_3N_2S$). При применении бензолсульфогидроксамовой к-ты, *n*-толуолсульфогидроксамовой к-ты, ди-*n*-толилсульфонгидроксиламина и тетрафенилгидразина полимеризация протекает от нескольких часов до одного дня. ОС, полученные из *n*-толуолсульфоновой к-ты (VI) и низших алифатич. альдегидов (за исключением III), обладают малой устойчивостью. Альдегиды с 7—12 С-атомами дают ОС большей устойчивостью и с меньшей инициирующей активностью. В случае ОС с алифатич. радикалами с увеличением длины цепи обоих радикалов растет устойчивость и падает инициирующая активность. АС, полученные из ароматич. сульфиновых к-т и СС, отличаются высокой устойчивостью и вместе с тем высокой активностью. Алифатич. АС, происходящие от сульфиновых к-т со средней длиной цепи, со временем теряют активность и через несколько месяцев заметно разлагаются. В случае высших сульфиновых к-т АС устойчивы, но малоактивны. При инициировании полимеризации ОС или АС температурная кривая вначале поднимается медленно, а в последние минуты очень быстро; в случае ОС — наоборот. Хорошие результаты дает применение смесей из ОС или АС с СС. Показано, что при инициировании полимеризации II и ОС, АС и СС или третичными аминами или сульфиновыми к-тами (как с II, так и без II) добавки первичных и вторичных спиртов значительно увеличивают скорость полимеризации; с ростом мол. веса спирта эффект уменьшается. Третичные спирты не ускоряют полимеризации. Наибольший эффект спирты дают при инициировании АС и третичными аминами. При полимеризации I с *бис*-(*n*-толилсульфонметил)-амином (VII), а также с IV и V совместно с II и различными кол-вами CH_3OH наилучший результат получают при содержании CH_3OH 16%, считая на мономер. С увеличением содержания CH_3OH увеличивается время полимеризации и продукт становится более пластичным. Спирты способствуют 100%-ному превращению мономера. «Алкогольный эффект» не связан с определенной инициирующей системой, а, вообще, имеет место при мономер-полимерной полимеризации I, что было показано на ускорении полимеризации, вызванной II + бензоин. Аналогичное действие оказывает CH_3CN. Сложные и простые эфиры, кетоны и углеводороды не обладают подобным действием. При инициировании полимеризации I системой II + АС + спирт добавки к мономеру небольших кол-в H_2O_2 вызывают дальнейшее увеличение скорости полимеризации. Добавки альдегидов, (бензойного, масляного и кротонового) не оказывают влияния на скорость полимеризации, вызванной II и АС или сульфиновокислыми солями вторичных аминов. Полимеризация, вызванная VI или III, сильно замедляется тиофенолом. Показано, что при полимеризации с VII содержание II может быть уменьшено от 4 до 1% без ущерба для скорости полимеризации; при применении IV содержание II может быть уменьшено до 0,5%. В случае полимеризации I сульфонаминами ускоряющую роль полимерного I могут играть и другие растворимые в мономере полимерные соединения, напр. поливинилацетат. Полидихлорэтилен, полиакрилонитрил и другие нерастворимые полимеры не ускоряют полимеризации мономера. Полистирол, растворяясь в мономере, не вызывает ускорения полимеризации. Е. К.

61771. **Реакция конденсации тиомочевины с формальдегидом.** **Леметр, Сметс, Харт** (Réactions de condensation thiourée-formaldehyde Lemaitre J., Smets G., Hart R.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 3,—4, 182—198 (франц.)

С целью выяснения механизма р-ции конденсации тиомочевины (I) с формальдегидом (II) была определена скорость р-ции I с II при различных значениях pH при молярном соотношении 1 : 2 при различных т-рах. Скорость р-ции оценивалась по скорости исчезновения II как свободного, так и связанного в виде $—CH_2OH$. Первой стадией р-ции, более быстрой, является взаимодействие двух молекул монометилолмочевины (III) с молекулой диметилолмочевины (IV), а второй — взаимодействием одной молекулы III с молекулой IV. Начальные константы скорости р-ции I с II такие же, как и для р-ции конденсации III. Найдено, что первая стадия р-ции тем короче, чем ниже pH р-ра и чем выше т-ра. Этот период и является объектом кинетич. измерений, так как дальнейшие р-ции сопровождаются гидролизом и конденсацией образовавшихся продуктов, что затрудняет изучение механизма р-ции. При постоянной т-ре константа скорости р-ции растет с увеличением кислотности среды. Энергия активации проходит через миним. значение при pH 4,65. Существование различных таутомерных форм затрудняет объяснение механизма р-ции. Конденсация III с II в молярном отношении 1 : 1 протекает аналогичным образом. В нейтр. среде предложена следующая схема р-ции: a) I + II→ →III + H_2O; b) III + II→IV + H_2O; c) III + III→ →$HOCH_2NHC(S)NHCH_2NHC(S)$; d) III + IV→ $HOCH_2NHC(S)NHCH_2NHC(S)NHCH_2OH$. Скорость р-ции приближенно может быть вычислена по ур-нию: $-dx/dt = K_c(M)^2 + K_d(M)$ (D). В кислой среде возможно присутствие ионов метилентиомочевины и метиленметилолтиомочевины, поэтому р-ция протекает значительно сложнее. Общую скорость р-ции следует рассматривать как сумму скоростей р-ции термич. конденсации (в нейтр. среде) и р-ции конденсации, катализатором которой является к-та. Константа скорости р-ции мочевины с II в присутствии к-ты значительно больше, чем в нейтр. среде, т. е. скорость р-ции растет с увеличением конц-ии ионов H_3^+O. При конденсации I с II это условие не выполняется. М. Л.

61772. **Исследование в области конденсации формальдегида и мочевины. X. Об образовании диметиленэфирных мостиков в продуктах конденсации формальдегида и мочевины.** **Цигёйнер, Питтер**

(Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. X. Über das Auftreten von Dimethylenätherbrücken in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten. Zigeuner G., Pitter R.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 1, 57—68 (нем.)

Соединениям $(HOCH_2NHCONHCH_2)_2O$ (**I**) и $HOCH_2NHCONHCH_2OCH_2N(CH_2OH)CONHCH_2OH$ (**II**), полученным конденсацией $(NH_2)_2CO$ с CH_2O в присутствии KOH, а также $(NH_2CONHCH_2)_2O$ (**III**) и $NH_2CONHCH_2OCH_2NHCONHCH_2OH$ (**IV**), полученным действием воды. K_2CO_3 на $HOCH_2NHCONH_2$ (**V**), приписывается диметиленэфирная структура. Смесь **I** и **II** расщепляется избытком 2.4-диметилфенола (**VI**) с образованием $(R)_2NCONHR$ (**VII**) и RNHCONHR (**VIII**) [R — $CH_2C_6H_2(CH_3)_2OH$-3,5,6]. Действием CH_3OH в присутствии конц. HCl (к-ты) на **I**, **II**, **III** получены $(CH_3OCH_2NH)_2CO$ (**IX**) и $CH_3OCH_2NHCONH_2$ (**X**). В тех же условиях из $(HOCH_2NHCONH)_2CH_2$ (**XI**) получен $(CH_3OCH_2NHCONH)_2CH_2$ (**XII**) без разрушения метиленового мостика. Соединения **I**, **II**, **IV** расщепляются $Ba(OH)_2$ до $(HOCH_2NH)_2CO$ (**XIII**) и **V**, образующих с $CH_2O(HOCH_2)NCON(CH_2OH)_2$, который дает с CH_3OH (**XIV**) и конц. HCl (к-той) **IX** и $CH_3OCH_2NCH_2OCH_2N(CH_2OCH_3)CO$ (**XV**). Мостик $CH_2 — O — CH_2$ в **III** также расщепляется щелочью с образованием **V**, переходящего затем в **XIII**, который идентифицировался переводом в **IX**. Механизм р-ции подтверждается расщеплением $(C_6H_5NHCONHCH_2)_2O$ (**XVI**) спирт. NaOH с образованием $C_6H_5NHCONHCH_2OH$ (**XVII**). Мостик $N — CH_2 — N$ в соединениях $(NH_2CONH)_2CH_2$ (**XVIII**) и **XI** не разрушается при обработке $Ba(OH)_2$ и CH_2O. При этом образуется $[(HOCH_2)_2NCON(CH_2OH)]_2CH_2$ переходящее при действии **XIV** и конц. HCl в **XII** и $[OC(CH_3OCH_2)NCH_2OCH_2N]_2CH_2$. Мостик $HN—CH_2—NH$ в $(C_6H_5NHCONH)_2CH_2$ также разрушается при действии спирт. NaOH. Р-р 10 *г* $(NH_2)_2CO$ в 50 *мл* 40%-ного CH_2O с 0,5 *мл* 50%-ного KOH оставляют на 3 недели и получают смесь **I** и **II** (соединение «А»). При перекристаллизации из кипящей воды происходит отщепление третичной группы CH_2OH в **II** и получают только **I**. Аналогично из 10 *г* **XIII** в 33 *мл* H_2O с 0,33 *г* K_2CO_3 получают **I**, т. пл. 246° (разл.). Таким же образом из 10 *г* **V** в 33 *мл* H_2O и 0,33 *г* K_2CO_3 получают смесь **III** и **IV** или только **IV**, или смесь **I** и **IV** (соединение «Е»). 2 *г* «А» нагревают 2 часа с 15 *г* **VI** и 5 *мл* 5 н. спирт. HCl при 50° и выливают в воду. В результате обработки получают 0,85 *г* **VII**, т. пл. 174°, 5,30 *г* **VIII**, т. пл. 169° (из бзл.), и 0,35 *г* N-(2-окси-3,5-диметилбензил)-карбамида, т. пл. 192°. 1 *г* «А» (**I** или «Е») растворяют в 20 *мл* **XIV** и 0,12 *мл* конц. HCl и встряхивают (15 мин.—3 часа, 20—40°) и получают в случае «А» и **I** 0,9—1,10 *г* **IX**, т. пл. 101° (из бзл.); из «Е» получают трудноразделимую смесь **IX** и **X**. Из 1 *г* **XI**, 20 *мл* **XIV** и 0,12 *мл* конц. HCl после обработки продукта р-ции 80 *мл* **XIV** получают **XII**, т. пл. 240°; при 40° получают также малые кол-ва **IX** и **X**. 44 *г* «А» (**I** или «Е») нагревают 10 мин. с 70 *мл* 40%-ного CH_2O, 27 *мл* H_2O и 2 *г* $Ba(OH)_2$ при 100° и после обработки продукта р-ции 400 *мл* **XIV** и 2 *мл* конц. HCl получают 5 *г* **IX**, 16 *г* **XV**, т. кип. 78—81°/0,01 *мм*. 10 *г* «А» и 0,4 *г* $Ba(OH)_2$ встряхивают 10 мин. при 100° с 20 *мл* H_2O, обрабатывают продукт р-ции 20 *мл* **XIV** и 0,12 *мл* конц. HCl и получают **IX**; получают также **XV**, из которого р-цией с **VI** получают N,N′-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-урон, т. пл. 256°. Так же как «А» реагируют **I** и **XIII**; при аналогичной обработке «Е» получены только **IX** и **X**. Из 39 *г* **XVIII**, 3 *г* $Ba(OH)_2$ и 155 *мл* 38%-ного CH_2O (100°, 10 мин.) после обработки (Kadowaki H., Bull. Chem. Soc. Japan, 1936, **11**, 248) получают 1,2 *г* **XII**, т. пл. 240°; аналогично реагирует **XI**. При обработке **XI** $Ba(OH)_2$ в воде и последующей этерификации смесью **XIV** и HCl (к-ты) получают **XII**. Из 0,5 *г* **XVI** и 0,2 *г* NaOH в 25 *мл* **XIV** получают 0,35 *г* **XVII**, т. пл. 127° (из воды). Продукт р-ции 0,5 *г* **XVI** и 0,05 *г* NaOH в 25 *мл* **XIV** обрабатывают 20 *мл* C_2H_5OH и 0,1 *мл* конц. HCl и получают этиловый эфир метилолфенилмочевины, т. пл. 112°. Приводится методика определения CH_2O. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 6695 Л. К.

61773. О многочленных циклических продуктах конденсации терефталевого альдегида с диаминами. Крессиг, Гребер (Über vielgliedrige, cyclische Kondensationsprodukte aus terephthalaldehyd und Diaminen. Krässig Hans, Greber Gerd), Makromolek. Chem., 1953, **11**, № 2—3, 231—232 (нем.)

Взаимодействием гексаметилен- и декаметилендиамина с терефталевым альдегидом (**I**) получают аморфные, труднорастворимые в-ва общей ф-лы $(=CH-C_6H_4CH=N-(CH_2)_n\ N=)_x$. С алифатич. диаминами типа $H_2N-(CH_2)_nX(CH_2)_n$, NH, где X=0 и NH, **I** реагирует с образованием многочисленных циклич. соединений. При конденсации **I** с ω, ω′-диаминодипропиловым эфиром получают 30-членный циклич. продукт (**II**) $CHC_6H_4CH=N(CH_2)_3-O(CH_2)_3N = CHC_6H_4CH = N(CH_2)_3O(CH_2)_3N$, т. пл. 140°. Восстановлением **II** при помощи $LiAlH_4$ получают циклич. вторичный амин $C_{28}H_{44}N_4O_2$ (**III**) т. пл. 90—91°; хлоргидрат, т. пл. 340—343°. С *n*-бромфенилизоцианатом реагируют NH-группы **III**, с образованием в-ва с т. пл. 255—257°. Кипячением 4%-ного р-ра **II** в C_6H_6 получают волокнистый полимер, т. пл. 103—105°, того же состава, что и **II**. Конденсацией **I** с диэтилентриамином получают 26-членное циклич. соединение, т. пл. 165—170°, которое восстанавливают при помощи $LiAlH_4$ в соответствующий циклич. вторичный амин, т. пл. 143—144°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 28823. С. В.

61774. Ацетиленовый спирт и его производные. VIII. Винилирование α-пирролидона. Хирао, Миядзу (アセチレンアルコールとその誘導體に關する研究. 第8報. α-ピロリドンのビニル化反應について. 平尾一郎，宮津佳郎），工業化學雜誌， Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 450—451 (япон.)

Изучено влияние т-ры (150—210°), р-рителя (толуол, бензол, метилциклогексан, тетрагидрофуран), воды и катализатора (KOH) на р-цию получения поливинилпирролидона из α-пирролидона (**I**) и C_2H_2. Наилучший выход (95%) был получен в следующих условиях: смесь 8,5 *г* **I**, 0,2 *г* KOH и 20 *мл* толуола нагревают короткое время, отгоняют выделяющуюся воду с 10 *мл* толуола, полученную смесь обрабатывают C_2H_2 70—90 мин., при 200° и 30 *ат*. Сообщение **VII** см. РЖХим, 1956, 46964. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15860

Katsuya Inouye.

61775. О фракционировании гуминовой кислоты по Симону. Окуда, Хори (シモンの腐植酸分別法への批判．奥田東，堀士郎），日本土壤肥料學雜誌，Нихон додзё хирёгаку дзасси, J Sci. Soil and Manure, Japan, 1955, **26**, № 6, 201—203 (япон.)

Гуминовые к-ты (**I**), экстрагируемые р-ром NaOH, почти нерастворимы, а **I**, полученные при экстрагировании нейтр. р-ром пирофосфорнокислого натрия (**II**), растворимы в ацетатном буферном р-ре (pH 4) (БР) (Simon K., Speichermann H., Bodenk u. Pflanz., 1938, 8, 129). **I**, нерастворимые в БР, превращаются в растворимые при обработке нейтр. р-ром **II**, а растворимые **I** превращаются в нерастворимые при добавлении иона Al или Fe^{2+} в р-ре NaOH. Установлено, что **I**, вступившие в р-цию с ионами Fe или Al, нерастворимы в БР, а не

связанные с ионами этих металлов — растворимы в БР. Г. К.

61776. **Изучение возможного образования комплексов между макромолекулами и некоторыми лекарственными веществами III. Взаимодействие полиэтиленгликоля с некоторыми органическими кислотами. Хигути, Лак** (Study of possible complex formation between macromolecules and certain pharmaceuticals. III. Interaction of polyethylene glycols with several organic acids. Higuchi Takeru, Lach John L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 8, 465—470 (англ.)

Состав комплексов полиэтиленгликоля (I) с барбитуратами (II), фенолами и к-тами в водн. р-рах устанавливали измерением изменения конц-ии II при добавлении различных кол-в I к водн. р-ру II и измерением кол-ва выпавшего в осадок комплекса. В отличие от фенилэтилбарбитуровой к-ты (III), дающей устойчивое соединение, содержащее два звена I на каждую молекулу III, веронал и этил-1-метилбутилбарбитуровая к-та не образуют комплексов. Найдено, что фенолы образуют комплексы с I, причем молекула резорцина связывает 6 звеньев I; состав комплексов I с пирокатехином и фенолом не установлен. Салициловая, *о*-фталевая, *м*- и *п*-оксибензойные к-ты не образуют комплексов с I (мол. в. 4000) поскольку группа СООН повышает гидрофильность соединения. Способность к образованию комплексов повышается с увеличением мол. веса I от 300 до 6000. Возникновение комплексов авторы объясняют взаимодействием диполей и образованием водородной связи между реагирующими в-вами. Сообщение II см. РЖХим БХ, 1956, 883. С. К.

61777 Д. **Диэлектрическая дисперсия в растворах комплексного соединения меди с нитроцеллюлозой. Поли** (Dielectric despersion in solutions of copper-cellulose nitrate complex. Pauley James. Lockwood. Doct. diss., Univ. Arkansas, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 348 (англ.)

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Синтезы высокомол. в-в. 61473, 61567, 61680, 62706, 62707, 62713, 62923, 63273, 63317; 63328, 63415—63417, 63429, 63440, 63798. Природн. высокомол. в-ва 63374, 63415—63417; 18148Бх, 18419 Бх.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

61778. **Некоторые наблюдения над осаждением металлов II аналитической группы в качественном анализе. Белчер, Фарр, Рандлс** (Some observations on the precipitation of group II metals in qualitative analysis. Belcher R., Farr J. P. G., Randles J. E. B.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 518—525 (англ.; рез. нем., франц.)

В присутствии таких окислителей, как $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, сульфиды могут окисляться до сульфатов, осаждающих щел.-зем. металлы. В качестве восстановителей для этих окислителей испытаны NH_4J, металл. Hg и H_2O_2. Первые 2 восстановителя вступают в мешающие р-ции с некоторыми элементами II аналитич. группы. Наилучшие результаты получены с H_2O_2, которая восстанавливает указанные сильные окислители, но переводит As(3+) в As (5+). Последний количественно осаждается за 8 мин. при пропускании H_2S через нагретый до 70° р-р, 6—7 н. относительно HCl. Сульфиды Sb(3+), Sn(4+) и Sn(2+) количественно осаждаются при комнатной т-ре из солянокислых р-ров с конц-иями соответственно 5, 2 и 0,5—0,3 н. На этом различии условий осаждения основан следующий способ разделения указанных элементов подгруппы As. К фильтрату от отделения катионов I группы добавляют 2 *мл* H_2O_2, р-р нагревают и выпаривают до 4—5 *мл*. Затем добавляют каплю конц. HCl, кипятят и при 70° 5—6 мин. пропускают H_2S. Избыток H_2S удаляют кипячением, разбавляют р-р равным объемом воды и двукратным по отношению к первоначальному объемом NH_4OH, кипятят и снова пропускают H_2S. Осадок нагревают до кипения с 1%-ным LiOH + 5%-ным KNO_3 и полученный р-р выливают в двукратный объем конц. HCl, пропускают немного H_2S и отфильтровывают As_2S_5. Фильтрат охлаждают, разбавляют равным объемом воды, пропускают H_2S и отфильтровывают Sb_2S_3. К полученному фильтрату добавляют равный объем 2 н. NH_4OH и снова пропускают H_2S для осаждения SnS_2. Н. П.

61779. **Проблема получения аналитически пригодного осадка, в частности при так называемом косвенном осаждении. Липец** (Zagadnienie uzyskania właściwego typu osadu pod względem analitycznym ze szczególnym uwzględnieniem tzw. pośredniego wytrącania. Lipiec T.), Acta Polon. pharmac., 1955, **11**, Dodatek: Pam. II. Ogólnopolsk. Zjazdu nauk towarz. farmac. Lodzi, 112—114 (польск.)

Обсуждена проблема получения осадков в хим. анализе и применение тиоацетамида вместо H_2S для разделения сульфидов металлов II и III группы. W. Wolfram

61780. **Определение pH щелочных растворов при помощи светофильтров. Яцимирский К. Б., Груин И. П., Каширина Ф. Д.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 271-273

Для определения pH в щел. р-рах при помощи набора индикаторов и фотометра со светофильтрами (РЖХим, 1955, 21380) применимы следующие индикаторы: тропеолин 000, эозин, 2,4-нитрофенил-*азо*-1-нафтол-4,8-дисульфонат Na, ализариновый красный и тропеолин О. Интервал pH 7,5—13,4. Погрешность метода ~0,1. При очень высоких значениях pH наличие в р-ре ионов с высоким зарядом мешает. В. К.

61781. **Основы титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований. Вернер** (Grundsätzliches zur Titration mehrwertiger Säuren und Basen. Werner Max), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 6, Beilage 1, 201—208 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложены ф-лы для титрования многоосновных к-т и многокислотных оснований; значения pH для конечных точек титрования к-т или щелочей вычисляют на основании этих ф-л, пользуясь известными константами диссоциации соответствующих соединений. Константы диссоциации могут быть определены по кривым титрования. Титрование может быть прервано при любом, заранее установленном значении pH. Т. Л.

61782. **Новые методы в акваметрии. Фукусима** (新しい水分測定技術 · 福島健重), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 7, 325—328 (япон.)

Обзор. А. Б.

61783. **Быстрый метод восстановления серебра. Шатько П. П.** (銀的快速還原法. 沙芝柯 П. П.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956 № 1, 45 (кит.)

Перевод: См. РЖХим, 1956, 10045.

61784. Оценка окрасок в капельном анализе. Малисса (Die Kennzeichnung von Farben bei der Tüpfelanalyse. Malissa Hanns), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 3, 177—178 (нем.)

Описан прямой способ оценки окрасок, получаемых капельным методом, основанный на использовании оствальдовской системы цветности. Приведено описание прибора «метриколор». Окраски и их интенсивность оценивают с помощью трех чисел, характеризующих тон окраски и содержание белого и черного цветов. Приведена таблица оценки окрасок, получаемых при некоторых известных цветных качеств. р-циях; результаты оценки воспроизводимы. Интенсивность окраски зависит от конц-ии в-ва, участвующего в цветной р-ции. На примере р-ции Ni^{2+} с диацетилдиоксимом показано, что описанный способ применим для разработки метода колич. капельной колориметрии. Д. К.

61785. Скорость реакции как аналитический показатель (каталиметрический анализ). Браун (Viteza de reaçţie ca indicator analitic în cazul sistemelor catalizate şi folosirea acestui fenomen în analiza cantitativâ. Braun T.), Rev. chim., 1954, **5**, № 7, 319—325 (румын.; рез. русс.)

Подробно изложен метод каталиметрич. анализа, применяемый в аналитич. химии. Указаны разнообразные применения этого метода и применимость его для качеств. и колич. определения следов в-ва. Приведено несколько примеров. М. П.

61786. Значение скоростей и равновесий в электроаналитической химии. Джордан (Significance of rates and equilibria in electroanalytical chemistry. Jordan Joseph), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1708—1711 (англ.)

Обратимость электродной р-ции определяется переносом электроактивных в-в из р-ра к поверхности электрода (Э) и обменом электронами между Э, с одной стороны, и электроактивными формами, с другой. Электродная р-ция обратима, если скорость переноса электронов выше скорости переноса в-в. Для р-ций $Ox + ne \rightleftharpoons Red$, протекающих в р-рах, движущихся относительно индикаторного Э с постоянной поверхностью, справедливо следующее ур-ние волны: $i = i_l / [m_{Ox} / k_{Ox} f_{Red} + (m_{Ox} f_{Red} K / m_{Red} f_{Ox}) + 1]$ (1), где i_l — предельный ток; m — коэфф. переноса массы в *см/сек*; f — коэфф. активности; k_{Red} и k_{Ox} — константы скорости первого порядка, отнесенные к единице поверхности Э и выраженные в *см/сек*; $K = k_{Ox} / k_{Red}$. Ур-ние (1), являющееся основой гидродинамич. вольтамметрии, можно использовать для определения скорости переноса электронов. Если $m_{Ox} = m_{Red}$, $f_{Ox} = f_{Red} = 1$, то для точки волны, соответствующей стандартному потенциалу ($K = 1$ и $k_{Ox} = k_{Red} = k_0$), справедливо ур-ние: $i = i_l / [(m_{Ox} / k_0) + 2]$. Волна обратима, если ток контролируется скоростью переноса массы, т. е. $k_0 \gg m_{Ox} / 2$. Если $k_0 \ll m_{Ox} / 2$, ток определяется скоростью переноса электронов и волна необратима. Однако в области предельного тока независимо от обратимости восходящей части волны ток должен контролироваться переносом массы, поскольку k_{Red} и k_{Ox} являются монотонными экспоненциальными функциями наложенного потенциала. Изменяя условия переноса массы в вращающейся электролитич. ячейке с неподвижным платиновым индикаторным Э и серебряным Ag / AgCl Э сравнения, управляют обратимостью электродной р-ции. В этих условиях $m = 0{,}55\, D^{2/3} v^{1/2} d^{-1/2} \eta^{1/6}$ (2), где D — коэфф. диффузии в *см²/сек*, v — скорость тока жидкости в *см/сек*, d — диаметр индикаторного Э в *см*, η — кинематич. вязкость р-ра в *см²/сек*. В соответствии с ур-нием (2) для электровосстановления р-ра феррицианида (Ф) в 1 *М* KCl, «m» пропорционален $v^{1/2}$ при v от 1,5 до 150 *см/сек*. До значений $v = 2{,}1$ *см/сек* волна восстановления Ф обратима; $E_{1/2}$ по отношению к Ag / AgCl Э в насыщ. $KCl = +0{,}277$ *в*. При v от 40 до 150 *см/сек* степень необратимости волны возрастает. Однако независимо от v величина i_l пропорциональна конц-ии Ф в интервале 10^{-5} — 10^{-3} *моль/л*. Величина $k_{Red} f_{Ox}$, вычисленная с помощью ур-ния (1) по результатам опытов электровосстановления р-ров Ф в 1 *М* KCl при $+0{,}275$ *в* по отношению к Ag / AgCl Э составляет $(8 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ *см/сек* при 25°. Н. П.

61787. Сравнительные скорости образования оксима. Определение ароматических альдегидов в присутствии ароматических кетонов. Фаулер (Competing rates of oxime formation. Determination of aromatic aldehydes in presence of aromatic ketones. Fowler Lewis), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1686—1688 (англ.)

Описанный ранее метод определения ванилина (РЖХим, 1956, 36240) в присутствии ацетованилона применим для анализа ряда смесей ароматич. альдегидов и кетонов: салицилового альдегида с ацетофеноном (**I**), бензальдегида с **I** или *о*-оксиацетофеноном (**II**), этилванилина с **II** или *м*-нитроацетофеноном (**III**), *п*-нитробензальдегида с **III**. Кинетика взаимодействия альдегидов (A) и кетонов (B) с гидроксиламином (R) подчиняется ур-нию р-ции 2-го порядка: $-d[A] / dt = k'[A][R]$ (1); $-d[B] / dt = k''[B][R]$ (2); $-d[R]/dt = \{k'[A] + k''[B]\}[R]$ (3). В присутствии большого избытка R р-ция псевдомономолекулярна и кинетич. ур-ние в интегрированном виде имеет форму: $A + B = A_0 \exp - R_0 k't + B_0 \exp - R_0 k''t$. Зная k', k'', R и $A_0 + B_0$, можно рассчитать график зависимости $(A + B) / (A_0 + B_0)$ от $A_0 / (A_0 + B_0)$ для р-ции любой продолжительности, если $k' \neq k''$. Уд. константы скорости р-ции ванилина и ацетованилона с R соответственно равны: $k' = 5 \cdot 10^{10} \exp(-13\,000 / RT)$ и $k'' = 10^9 \exp(-14\,000 / RT)$. При 5° они составляют соответственно 4,5 и 0,010 *л/моль мин*. Если $k' / k'' > 25$, то р-ция R с A практически заканчивается до начала образования оксима из B. Для этого случая интегрируют (1), считая $A = A_0$ и $R = R_0$. При $t = 0$ получают: $k't = [2{,}303 / (R_0 - A_0)] \lg (A_0 / R_0) [(R_0 - A_0 + A) / A]$ (4). При интегрировании (2) считают $B = B_0$, $R = (R_0 - A_0)$ при $t = 0$ и получают: $k''t = 2{,}303 / (R_0 - A_0 - B_0) \lg [A_0 / (R_0 - A_0)] [(R_0 - A_0 - B_0 + B) / B]$ (5). Подставляя в (4) и (5) различные значения $A_0 / (A_0 + B_0)$, рассчитывают значение $(A + B) / (A_0 + B_0)$ в зависимости от времени. Калибровочные кривые $(A + B) / (A_0 + B_0) = f[A_0 / (A_0 + B_0)]$, построенные для t от 1 до 400 мин., применимы для вычислений $A_0 / (A_0 + B_0)$ по найденным $(A + B) / (A_0 + B_0)$. Н. П.

61788. Цветная реакция для качественного открытия некоторых тяжелых металлов. Багбанлы И. Л., АзәрбССР элмләр академиясынын хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1955, № 11, 43—50 (рез. азерб).

Тетрароданодиамминхромиат аммония в кислой и нейтр. среде осаждает ионы Ag, Au, Hg, Tl, Cu, Cd, Bi, Sn, Sb, Pt и Pd. Катионы, образующие аммиакаты с положительными зарядами (Ag, Cd, Cu^{2+}, Ni и Zn), дают окрашенные кристаллич. осадки, применимые для открытия указанных элементов на фильтровальной бумаге и под микроскопом. М. П.

61789. Определение титра растворов перманганата калия. Ольвейлер, Оливейра-Медич (A padronização das soluções de permanganato de potássio. Ohlweiler Otto Alcides, Oliveira Meditsch Jorge), Engenharia e quim., 1954, **6**, № 6, 11—13 (порт.)

Сравнительное изучение различных методов установки титра р-ров $KMnO_4$ показало, что наилучшими с точки зрения точности являются методы Фаулера и Брайта (Fowler R. H., Bright H. A., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1935, 15, 493) и Мецлера, Майерса и Свифта (Metzler D. E., Myers R. J., Swift E. H., Industr. and Engng Chem., 1944, 16, 625). Второй метод более прост в выполнении, так как не требует контроля т-ры, однако для него необходимы труднодоступные реактивы JCl и *o*-фенантролин. Б. А.

61790. Структура и поведение органических аналитических реактивов. IV. Внутрикомплексные соединения 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазола, 2-(*o*-оксифенил)-бензотиазола и 2-(*o*-оксифенил)-бензотиазолина. Чарльз, Фрейсер (Structure and behaviour of organic analytical reagents. IV. Chelates of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole, 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzothiazole and 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzothiazoline. Charles Robert G., Freiser Henry), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 1, 1—11 (англ.; рез. франц. нем.)

Изучены р-ции 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазола (I), 2-(*o*-оксифенил)-бензотиазола (II) и 2-(*o*-оксифенил)-бензотиазолина (III) с Cu^{2+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и определены методом титрования по Кальвин-Бьерруму константы устойчивости полученных внутрикомплексных соединений (ВКС). ВКС получали добавлением 2—3 *мл* насыщ. р-ра **I**, **II** или **III** в горячем 50%-ном C_2H_5OH к почти кипящей смеси из 2 *мл* C_2H_5OH, 2 *мл* буферного р-ра (смеси CH_3COOH-CH_3COONa, NH_4OH-тартрат или NaOH-тартрат). Установлено, что **I**, **II** и **III** дают менее устойчивые ВКС, чем 8-оксихинолин, что указывает на меньшую устойчивость 6-членных ВКС по сравнению с 5-членными при употреблении комплексообразователей, содержащих сходные функциональные группы. Относительная устойчивость ВКС **I** снижается в ряду $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Mg^{2+}$. ВКС **II** менее устойчивы, чем ВКС **I**, что частично объясняется более высокой кислотностью **II**. ВКС **III** с Ni значительно более устойчив, чем ВКС **II** с Ni. Относительная устойчивость ВКС **III** снижается в ряду $Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$. **I** является более избирательным реактивом, чем 8-оксихинолин, и не реагирует с 3-валентными металлами, за исключением Fe^{3+}. В буферном р-ре NaOH-тартрат **I** осаждает лишь Cu^{2+}, Co^{2+} и Cd^{2+}; **II** обладает еще большей селективностью и осаждает в этих условиях лишь Cd^{2+}. **III** реагирует с большинством обычных металлов, включая 3-валентные; ВКС **III** растворимы в спирт. р-рах и в органич. р-рителях. Флуоресценция **I** при р-ции с ионом переходного металла тушится. Сообщение **III** см. J. Chem. Soc., 1952, **74**, 5239. Т. Л.

61791. Изучение аналитических функциональных групп органических реагентов, используемых в неорганическом анализе. I. Применение неосальварсана в качестве реактива на серебро. Ван Куй (無機分析用有機試劑的分析．功能團的研究．1. 新撒爾瓦散用作銀試劑．王夔), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 4, 412—414 (кит.; рез. англ.)

Неосальварсан (I) образует с Ag^{+} коричневый нерастворимый комплекс; чувствительность р-ции соответствует $2\gamma Ag^{+}$; предельное разбавление 1 : 25 000. Методом непрерывных изменений показано, что максимум светопоглощения соответствует Ag : I, равному 2:3. Предположено, что группа —As=As— может рассматриваться в качестве аналитич. функциональной группы для Ag^{+}. Т. Л.

61792. Определения при помощи комплексона III в присутствии ферро-феррицианида и бензидина в качестве индикатора. Шайо (Meghátározások komplexon III-mal ferro-ferricianid és benzidin, indikátor jelenlétében. Sajo István), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 56—59 (венг.; рез. нем.)

Метод определения Al, Ti и Fe (РЖХим, 1955, 34698, 55347; 1956, 22721) применен для определения ряда других ионов. Определяемый ион связывают в комплекс с комплексоном III (I), который оттитровывают р-ром $Zn(CH_3COO)_2$ в присутствии $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ и окислительно-восстановительного индикатора (напр., производного бензидина). Для определения ионов в смесях пользуются реактивами, связывающими ионы в более прочные комплексы, чем комплекс с **I**. К р-ру прибавляют такое кол-во **I**, чтобы все присутствующие ионы были связаны в комплексы, избыток **I** оттитровывают р-ром $Zn(CH_3COO)_2$ в присутствии соответствующего индикатора, добавляют реактив, освобождающий эквивалентное кол-во **I**, и титруют выделившийся **I** р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. Для вытеснения **I** из комплексов употребляют при определении Al^{3+} NaF, Ti^{4+}— фосфат аммония, Sn^{4+}—NH_4F, Tl^{3+}—$NaHSO_3$, Pb — H_2SO_4, Th, Zr и La — NaF. Mo связывают маннитом, Mn титруют в спирт. среде, Co^{2+} окисляют перед титрованием до Co^{3+} при помощи H_2O_2, не мешающей дальнейшему титрованию. Т. Л.

61793. Комплексометрическое титрование в сравнительно кислых растворах. Применение нитрата висмута для обратного титрования по пирокатехиновому фиолетовому. Флашка, Садек (Komplexometrische Titrationen in stärker saurem Medium. Rücktitration mit Wismutnitrat gegen Brenzcatechinviolett. Flaschka H., Sadek F.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 5, 345—355 (нем.)

Прямому комплексометрич. титрованию Bi и Th мешают Fe, Zr, Sb, In, Ga, ванадат-ион и Hg в виде $Hg(NO_3)_2$, но не мешают щел. и щел.-зем. металлы, Mn, Zn, Cd, Pb, UO_2^{2+}, редкоземельные элементы и $HgCl_2$. При обратных титрованиях нитратом висмута (I) по пирокатехиновому фиолетовому мешают такие ионы, как Ni^{2+}, Cu^{2+} и Al^{3+}, прямое комплексометрич. титрование которых не вызывает затруднений. В теоретич. части работы авторы показывают, что возможность обратного титрования определяется соотношением констант устойчивости комплексов определяемого и титрующего металлов с анионом комплексона и анионом индикатора, а также скоростью замещения ионов друг на друга в комплексонатах. Именно этот кинетич. фактор определяет мешающее влияние указанных ионов при обратном титровании. Мешающее влияние Zr при прямом и обратном титровании определяется тем, что этот элемент блокирует индикатор, образуя с ним более прочный комплекс, чем с комплексоном. Для определения Bi, In, Ga, Th и Fe методом обратного титрования 0,01 *M* р-ром **I**, к анализируемому р-ру добавляют избыток 0,01 *M* комплексона III и доводят pH до 2—3, прибавляют несколько капель 0,1%-ного р-ра пирокатехинового и фиолетового, если нужно разбавляют до 80—100 *мл* и титруют р-ром **I** до появления голубой окраски, а затем комплексоном до чисто желтой окраски. Перед концом титрования может быть необходима дополнительная регулировка pH вследствие повышения конц-ии H^{+}. Мешающие определению SO_4^{2-} ионы удаляют перед началом титрования действием $BaCl_2$ в присутствии $Zn(NO_3)_2$, предотвращающего захват комплексона III осадком $BaSO_4$. Затем добавляют индикатор и титруют. Мешающее влияние небольших кол-в Ni, Al и Cu при обратных титрованиях с помощью **I** удается элиминировать добавлением **I** к нагретому анализируемому р-ру. В присутствии Al титрующий реактив нужно добавлять очень медленно. Н. П.

61794. О маскировке ионов трехвалентного железа при комплексометрических определениях. Шайо (A vas maszkírozása komplexon III-mal történő meghatározásoknál. Sajó István), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 37—38 (венг.; рез. нем.)

Для маскировки ионов Fe^{3+} при комплексометрич. определениях рекомендуется пирофосфат натрия (I). В присутствии I осуществляют прямое титрование Ni^{2+} по мурексиду. Для определения Mn^{2+} и Zn^{2+} к анализируемому р-ру добавляют определенное кол-во Ni^{2+}, а затем титруют комплексоном III до изменения окраски индикатора. При расчете вводят поправку на расход комплексона III на связывание введенного Ni^{2+}. Н. П.

61795. Хлорамин В как реактив в бромометрии. Часть II. Косвенные определения. Пол, Сингх (Chloramine-B as a bromometric reagent. Part II. Indirect determinations. Paul Ram Chand, Singh Apar), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 10, 694—696 (англ.)

Описано косвенное определение $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $KClO_3$, $KBrO_3$, MnO_2, PbO_2 в присутствии $KClO_4$, а также NaClO и $KClO_3$ при их совместном присутствии (NaClO титруют на холоду в присутствии 5% HCl, $KClO_3$ при кипении в присутствии 10—15% HCl). К навеске образца (0,02—0,3 *г*) или к определяемому р-ру добавляют 30—40 *мл* стандартного р-ра As_2O_3, 10 *мл* 10%-ного р-ра KBr и 15—20 *мл* HCl; через 10—15 мин. р-р разбавляют 50 *мл* воды и оттитровывают непрореагировавший As_2O_3 хлорамином В, используя индигокармин как индикатор. Результаты анализа вполне удовлетворительны. Часть I см. РЖХим, 1956, 47237. Д. К.

61796. Применение осадочной хроматографии в качественном полумикроанализе. Комлев А. И., Цимбалиста Л. И. (沉澱巴層分析法. 庫姆萊夫 А. И. 玆色列斯塔 Л. И.), 新科學, Синь кэсюэ, 1954, № 4, 72—74 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 11194

61797. Применение никотина при разделении ионов тяжелых металлов методом хроматографии на бумаге. Сарваш, Балог, Тот (Nikotin alkalmazása egyes nehézfém-ionok papírkromatográfiás elválasztásánál. Szarvas Pál, Balogh Tiborné, Tóth Béla), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 68—71 (венг.; рез. нем.)

При разделении Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Ti^{4+} в качестве агента опрыскивания употребляли никотин в присутствии NH_4SCN или $K_4[Fe(CN)_6]$. Проявителем служила смесь ацетон-HCl-H_2O (85 : 10 : 5). Метод применим для полуколич. определения Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} на хроматограмме. Т. Л.

61798. О влиянии концентрации кислот при хроматографии на бумаге неорганических веществ. Условия образования четких пятен. Алмаши, Дежё (Az oldószer savkoncentrációjának szerepe az anorganikus papírkromatográfiában. Tömör folt képződésének feltétele. Almássy Gyula, Dezső István), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 60—64 (венг.; рез. нем.)

Изучена зависимость между характером перемещения ионов различных металлов и содержанием к-ты или воды в проявителе и установлено, что длина пятна уменьшается с повышением содержания к-ты и пятна становятся более четкими. Повышение содержания воды в проявителе не вызывает вначале никаких изменений, но после достижения некоторого определенного содержания воды, как правило, пятна укорачиваются. Исследованы также спирт. проявители, не содержащие воды и показано, что пятна Fe^{3+} в зависимости от расстояния, на которое они перемещаются, делятся на ряд отдельных пятен. Применение проявителей, не содержащих воды, в связи с этим, не рекомендуется для разделения ионов металлов. Укорачивание пятен при повышении содержания к-ты и воды в проявителе имеет место и при употреблении других проявителей, смешивающихся с водой. Т. Л.

61799. Распределительная хроматография на бумаге высших жирных кислот. II. Разделение ненасыщенных жирных кислот. Кобрле, Заградник (Rozdělovací chromatografie vyšších mastných kyselin na papíře II. Dělení nenasycených mastných kyselin. Kobrle V., Zahradník R.), Chem. listy, 1954, **48**, № 11, 1703—1705 (чеш.)

Для изучения разделения ненасыщ. и насыщ. к-т методом распределительной хроматографии на бумаге были приготовлены и исследованы вицинальные окси- и галоидопроизводные ненасыщ. к-т. Значения R_f для диоксикислот мало отличаются от значений для ненасыщ. к-т. Дигалоидопроизводные (полученные обработкой BrJ) имеют значения R_f ниже на 0,15—0,28 единиц, чем у ненасыщ. к-т. Приведены значения R_f для ненасыщ. к-т и их бромиодпроизводных; для ундеценовой соответственно 0,85; 0,57; олеиновой 0,45; 0,22; элаидиновой 0,39; 0,22; эруковой к-т 0,20; 0,05. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58490.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 7, 4458. M. Hudlicky.

61800. Газожидкостная распределительная хроматография. Лихтенфелс, Флек, Буров (Gas-liquid partition chromatography. Lichtenfels D. H., Fleck S. A., Burow F. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1510—1513 (англ.)

На примере разделения смесей углеводородов C_5—C_8 показано, что распределительная газовая хроматография, производимая с помощью автоматич. самозаписывающей аппаратуры, является несравненно более совершенным и быстрым методом качеств. и колич. анализа смесей органич. соединений, чем фракционная дистилляция. Колонки для хроматографич. анализа газов представляют собой 3-*м* трубки с внутренним диам. 4,5 *мм*, заполненные целитом 545, который одновременно является носителем для стационарной жидкой фазы (СЖФ). В качестве СЖФ применен диоктилфталат. После введения в головную часть колонки (при 65—85°) 0,02—0,03 *мл* разделяемой смеси, содержащей органич. в-ва с более низкими т. кип., чем у СЖФ, через колонку пропускают ток инертного газа-носителя (H_2, N_2, He) со скоростью 28 *мл/мин*. Разделяемые органич. в-ва распределяются в порах носителя между газовой фазой и СЖФ в соответствии с их «удерживаемыми объемами» или «временами удерживания» (ВУ). Первыми выходят из колонки в-ва с низкими значениями ВУ, последними — с высокими. ВУ характерны для индивидуальных в-в и служат для их идентификации. Конц-ию компонентов в выходящем из колонки газе контролируют измерением теплопроводности. Электрич. сигнал измерительной ячейки подается на электронный самописец типа Брауна, где и регистрируется в качестве переменной ординаты. Абсцисса — время (в мин.). Кол-во каждого компонента в смеси вычисляют из планиметрич. измерения площадей под пиками хроматограммы. Средняя погрешность 0,6%. Прохождение одного образца через колонку продолжается 5 мин., вычисление площадей под пиками 10—20 мин. А. Г.

61801. Хроматографический полумикроанализ газов. X. Определение малых количеств и следов гелия, неона и водорода в газах. Янак, Тесаржик (Chromatografická semimikroanalysa plynů. X. Stanovení malých až stopových množství helia s neonem a vodíku v plynech. Janák Jaroslav, Tesařík Karel), Chem. listy, 1954, **48**, № 7, 1051—1057 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 348—355 (нем.; рез. русс.)

Метод определения малых кол-в He + Ne и H_2 в газах основан на концентрировании He, Ne и H_2 путем адсорбции и конденсации компонентов газа на активированном угле (зерна 1,00—1,75 *мм*) при низких т-рах (от — 78 до —185°) с последующим хроматографич. анализом концентрата He, Ne и H_2; He + Ne определяют хроматографически после сожжения H_2 над CuO. Установлено, что при значительном содержании He в газе следует отбирать малый образец газа и вести концентрирование в области простой адсорбции; при малом содержании He следует использовать большой объем газа и вести концентрирование в области максим. конденсации. Метод использования для определения He и Ne в воздухе и природных газах и H_2 (в конц-ии 0,1—0,001 об. %) в электролитич. кислороде, технич. N_2 и Ar. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 58459. П. Я.

61802. Некоторые применения метода хроматографии в паровой фазе. Бэрфут, Керра (Some applications of vapor phase chromatography. Barefoot R. R., Currah J. E.), Chemistry in Canada, 1955, 7, № 11, 45—48, 50, 52 (англ.)

Метод хроматографии в паровой фазе применен для разделения хлорированных углеводородов (I) и определения C_6H_6 в толуоле. Для разделения I применяли распределительную хроматографию; в качестве стационарной фазы употребляли смеси целита 545 (II) с парафиновым маслом (III), динонилфталатом (IV) или триэтаноламином (V) (70 : 30). Скорость подачи N_2 2 *л/час*. Наилучшие результаты получены при употреблении II—III. Достигнуто разделение 14 компонентов в 15-компонентной смеси I и 12 компонентов в 14-компонентной смеси I. В ряду CH_4 (за исключением CH_4) отмечена линейная зависимость между числом атомов Cl и lg удерживаемого объема. При употреблении смеси II—V определены следы CCl_4 в хлороформе. Для ряда C_2H_4 почти одинаковые результаты получены при употреблении II—III и II—IV; для ряда C_2H_4 линейная зависимость число атомов Cl—lg удерживаемого объема отмечена только для 3 первых членов ряда при употреблении II—III и II—IV. Для определения 0,01—0,2% C_6H_6 в толуоле пользовались двумя стационарными фазами: II—IV и II—III. Лучшие результаты получены при употреблении II—IV; в отсутствие тиофена применима смесь II—III. Погрешность ±0,005%. Т. Л.

61803. Кондуктометрический метод анализа нерастворимых солей с переводом их в комплексы. Кальмар (Méthode d'analyse des sels insolubles complexés par conductimétrie. Calmar Coriolan), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 11, 1456—1466 (франц.)

AgJ нерастворимо в воде, но при добавлении избытка KCN превращается в растворимый комплекс $KAg(CN)_2$. При добавлении по каплям сильной к-ты (HCl) изменения, происходящие в р-ре, можно контролировать по его электропроводности. Кривая в координатах электропроводность — кол-во израсходованной к-ты (в *мл*) состоит из 3 прямолинейных участков с различным наклоном. Первый соответствует разложению избыточного KCN, второй — разложению комплекса $KAg(CN)_2$ (выделяется AgJ, придающий р-ру характерную желтозеленую окраску), третий — введению избытка HCl. Отношение конц-ий избыточного KCN и $KAg(CN)_2$ должно быть ⩾3: 4; в противном случае первый и второй участок кривой могут совпасть. Метод применим к солям, нерастворимым в воде, но образующим растворимые комплексы (цианидный, тиосульфатный). М. П.

61804. Хромато-полярографические исследования. V. Косвенное определение аминокислот в вытекающем растворе из хроматографической колонки. Кемуля, Витвицкий. VI. О возможности использования максимумов для выявления органических веществ в вытекающем растворе из хроматографической колонки. Кемуля (Badania chromato-polarograficzne. V. Pósrednie oznaczanie aminokwasów w wycieku z kolumny chromatograficznej. Kemula Wiktor, Witwicki Jerzy. VI. O możliwości wyzyskania maksimów do wykrywania substancji organicznych w wycieku z kolumny chromatograficznej. Kemula Wiktor). Roczn. chem., 1955, 29, № 4, 1153—1155; 1157—1159 (польск.; рез. англ.)

V. Аминокислоты вымывают их хроматографич. колонки 0,001 *M* р-ром $(NH_4)_2SO_4$. Вытекающий р-р пропускают через трубку с фосфатом меди (Jones T. S. G., Biochem. J., 1948, 42, 59) в ячейку; полярографируют при 1,4 *в*. Образовавшиеся Cu-комплексы восстанавливаются на капельном Hg-электроде полярографа Гейровского V - 301. Осуществлено разделение валина и гликокола.

VI. При хромато-полярографическом анализе технич. ДДТ перед 2 пиками, отвечающими восстановлению изомеров ДДТ, наблюдается минимум. Разделение составляющих производили пропусканием водн. CH_3OH через колонку с порошкообразной резиной, набухшей в изооктане. Минимум отвечает появлению в вытекающем р-ре поверхностно-активного в-ва. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 4101. Н. Т.

61805. Потенциометрический анализ — его основы и некоторые применения в фармацевтических исследованиях и практике. Добровольский (Analiza potencjometryczna — jej zasady oraz niektóre zastosowania w badaniach i praktyce farmaceutycznej. Dobrowolski J.), Acta Polon. pharmac., 1955, 11, Dodatek: Pam. II Ogólnopolsk. Zjazdu nauk. Pol. towarz. farmac. Lodzi, 118—120 (польск.)

При потенциометрич. определении некоторых алкалоидов (I) два Pt-электрода, соединенных через сопротивление и гальванометр, помещают в равные объемы разб. р-ра реактива Вагнера (1 *г* J_2 и 0,2 *г* KJ в 1 *л*), соединенные электролитич. мостиком. После прибавления пробы I и образования осадка создается концентрационный элемент. Ко второму р-ру добавляют такое кол-во стандартного р-ра I, чтобы э. д. с. элемента снизилась до 0. 0,02 *г* сульфата хинина определяют со средней погрешностью в 0,3%. Описанным методом определяют также другие I хинной коры и папаверин. Стрихнин, кодеин, пилокарпин не определяют. Z. Grabowski.

61806. Полярография карбонильных соединений в метиловом спирте. Роджерс, Кипнес (Polarography of carbonyl compounds in methanol. Rogers William, Jr, Kipnes Sol. M.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 1916—1918 (англ.)

Для полярографирования мало растворимых в воде α- и β-дикарбонильных соединений и карбонильных соединений с двойными связями применен безвод. CH_3OH, как р-ритель с малой вязкостью. На фоне 0,3 *M* $N(CH_3)_4Br$ и 0,3 *M* LiCl в CH_3OH образуются четкие волны с хорошо воспроизводимыми $E_{1/2}$ и величиной I_d. Максимумы, не подавляемые метиловым красным, образуются только в случае бензоина и пировиноградной к-ты (I). Не получены волны *н*-масляного альдегида и ацетонилацетона. Диацетил и I образуют только одну волну. Замена в органич. молекуле радикала C_6H_5 на CH_3 затрудняет восстановление и смещает $E_{1/2}$ в сторону отрицательных значений. $E_{1/2}$ бензила, ацетилбензоила и диацетила соответственно равны —0,53, —0,60, —0,74 *в* (по отношению к донной Hg). Аналогично смещается $E_{1/2}$ дикетонов в ряду дибензоилметан (—1,02 *в*), бензоилацетон (—1,22 *в*), ацетилацетон (—1,52 *в*). Величина I_d в среде CH_3OH значительно больше, чем в среде воды, вследствие меньшей вязкости р-ра, но произведение $I_d \times \eta^{1/2}$ при употреблении сме-

сей CH_3OH-H_2O не остается постоянным и уменьшается при увеличении кол-ва воды. Н. Ч.

61807. **Высокочастотная кондуктометрия. Применение для определения конечных точек некоторых химических реакций. Меллу-Коэлью** (Condutimetria com alta-frequência. Aplicação á determinação de pontos finais de algumas reacçces químicas. Mello Coelho António Francisco Xavier de.), Técnica, 1956, **31**, № 258, 193—207 (порт.)

Показано, что применение ВЧ-кондуктометрии (2, 5 и 10,7 *Мгц*) позволяет значительно увеличить точность определения конечной точки при титровании сильных и слабых к-т и оснований и при титровании по методу осаждения. Б. А.

61808. **Анализ бинарных смесей растворителей проводящих растворов высокочастотным методом. Холл, Гибсон, Кричфилд, Филлипс, Сиберт** (Analysis of binary solvent mixtures of conductiong solutions by a radio-frequency method. Hall James L., Gibson John A., Jr, Critchfield Frank E., Phillips Harold O., Seibert Charles H.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 5, 835—838 (англ.)

Эмпирический метод анализа бинарных смесей р-рителей, содержащих значительное кол-во электролита, основан на зависимости между ВЧ-емкостным сопротивлением изолированной ячейки и проводимостью и диэлектрич. постоянной р-ра, находящегося в ячейке. Для системы диоксан-вода-KCl, при 20 *Мгц* и уд. электропроводности $20—140\cdot10^{-5}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$ погрешность определения диэлектрич. постоянной составляет 0,3 единицы, что соответствует $\leqslant 0{,}5\%$ при определении состава смеси. Метод дает удовлетворительные результаты при анализе смесей, содержащих известные р-рители и известный электролит. Т. Л.

61809. **Развитие колориметрического анализа. Бабко А. К.**, Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 518—531

Обзор. Библ. 108 назв. А. Б.

61810. **Применение спектрографии для одновременного определения катионов в жидкостях. Моверне** (Utilisation de la spectrographie pour le dosage simultané des cations dans les liquides. Mauvernay Roland-Yves), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1316—1318 (франц.)

Метод применим для биологич. жидкостей и р-ров. Первые минерализуют: к 5 *мл* жидкости добавляют 12 *мл* р-ра элемента сравнения (Li, Ni) в хлорной к-те и нагревают до обезвоживания. Сухой остаток растворяют в 5 *мл* бидистилл. воды и подвергают колич. спектральному анализу на K, Na, Ca, Mg, Fe и Cu. Аппаратура: средний кварцевый спектрограф, универсальный генератор, дуга постоянного тока и обрывная дуга. Жидкость вводят в разряд вращающимся графитовым электродом при 5 об/мин. При определении малых конц-ий применяют обрывную дугу. Для примера описано определение Mg, Cu, Co, Zn, Fe в р-ре с конц-иями 30 γ/*мл*; ошибка определения равна до 2,4%. Всего проведено 7400 определений K, Na, Ca, Mg, Fe и Cu в биологич. жидкостях и 2000 определений Mg, Cu, Fe, Zn, Ni, Co, Au, Ag и Cd в синтетич. р-рах. При многократном сравнении спектрального анализа с методами пламенной фотометрии, хим., колориметрич. или полярографич., первый дает идентичные или лучшие результаты. Т. Г.

61811. **Об одном из важных применений метода абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой области. Ланг, Фалта** (Az ultraibolya abszorpciós spektroszkópia egyik fontos alkalmazásáról. Lang Laszło, Falta Eva), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 66—67 (венг., рез. нем.)

Метод спектроскопии в УФ-области применим для идентификации различных соединений. Для получения точных результатов необходимо пользоваться комплексной системой контроля и осуществлять полный анализ (микроанализ), определять т-ру плавления или т-ру кипения и поглощение в УФ-области спектра. Приведены примеры, иллюстрирующие эффективность предложенного способа идентификации. Т. Л.

61812. **Применения ультрафиолетовой спектрофотометрии в анализе жиров. I. Васкес-Ронсеро** (Aplicaciones de la espectrofotometría ultravioleta al análisis de las grasas. I. Vázquez Roncero A.), Grasas y aceites, 1955, **6**, № 5, 233—239 (исп.)

Популярная статья. Б. А.

61813. **К применению эмиссионного спектрального анализа в метеорологии. Тейхерт** (Ein Beitrag zur Anwendung der Emissionsspektralanalyse in der Meteorologie. Teichert F.), Z. Meteorol., 1955, **9**, № 10, 302—307 (нем.)

Проведено исследование качеств. состава пыли в комнатном и наружном воздухе. Пыль осаждалась на отполированные стеклянные пластинки, затем собиралась и наносилась на спектрально чистые угли. Угли предварительно прокаливались до белого каления в вакууме электротоком в течение 10 мин. Перед нанесением пробы электроды обыскривались 1 мин. при помощи генератора Фейсснера. В пыли обнаружены элементы: Na, Mg, Si, Al, Ca, Ba, K, Cu и Fe. При определении примесей в дождевой воде отделяли нерастворимые в-ва центрифугированием при 5500 об/мин. Осадок промывали дважды в тридистиллате и вторично центрифугировали. В нерастворимом в воде осадке найдены элементы: Mg, Si, Al, Ca и Fe, Оставшийся р-р отфильтровывали и выпаривали. В остатке найдены: Na, Mg, Ca, Zn, Cu, Ba, Al, Si и Fe. Исследования снега привели к тому же результату. В. Б.

61814. **Определение следовых количеств некоторых элементов в граните и диабазе методом нейтронной активации. Смейлс** (Some trace-element determination in G1 and W1 by neutron activation. Smales A. A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 5—6, 300 (англ.)

Для определения элементов, присутствующих в виде следов в граните из Уэстерли (G1) и диабазе из Центервилля (W1), применяемых в качестве эталонов при исследовании основных компонентов изверженных пород, использован метод нейтронной активации. Содержание Au, Co, Cu, Ni, Pd и Rb (в γ/*л*) в G1 составляет 0,009, 0,010; 2,1; 8,7, 8,8, 9,1, 9,5, 9,6, 11,1; 1,0; $<0{,}01$; 221, 243, 254. Содержание Au, Co, Cu, Ni, Pd и Rb (в γ/*г*) в W1 составляет 0,016, 0,017, 0,019; 45, 46, 50, 52, 54; 108, 109, 110, 111, 111,5, 113, 119; 63, 71, 73, 76, 78; 0,017, 0,020; 26, 27, 29. Т. Л.

61815. **Количественный анализ порошковых смесей диффрактометром рентгеновских лучей типа счетчика Гейгера — Мюллера. I. Исследование погрешности. Хагино, Хасидзумэ, Такасима** (x-Ray Diffractometer による工業分析法の研究. I 誤差について. 萩野友治, 橋詰源藏, 高嶋四郎), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst 1956, 5, № 2, 91—95 (япон; рез. англ.)

Для повышения точности колич. анализа смесей кристаллич. порошков при помощи диффрактометра рентгеновских лучей, работающего по принципу Г—М-счетчика, необходимы следующие меры предосторожности: проба должна быть достаточно измельчена и хорошо перемешана; ширина щели должна быть достаточно большой, интенсивность следует подсчитывать по площади максимума диффракции; в тех случаях, когда влиянием кристаллита можно пренебречь, в качестве меры интенсивности можно принять высоту пика. Ввиду трудности приготовления гомог. смеси рекомендуется

брать среднее значение нескольких измерений. Относительная погрешность единичного анализа смеси $KCl+$ $+NaCl$ (1 : 1, по весу), равна $\pm 11\%$; при вычислении среднего из 5 определений она равна $\pm 5\%$. М. П.

61816. О карбонате двухвалентного марганца и некоторых его газоаналитически ценных свойствах. Шулек, Пунгор (Über das Mangan (II) carbonat und einige seiner gasanalytisch wertvollen Eigenschaften. Schulek E., Pungor E.), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1116—1119 (нем.; рез. англ., франц.)

$MnCO_3 \cdot 2H_2O$ получают из $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ осаждением $NaHCO_3$. Осадок, промытый H_2O, 96%-ным спиртом и пентаном, устойчив 10—14 дней. При нагревании до 70—100° $MnCO_3 \cdot 2H_2O$ теряет кристаллизационную воду, а при 250—300° переходит в MnO, которая очень легко поглощает O. При 200° MnO отнимает O у NO и NO_2, при 450—500°—у N_2O. Регенерируют MnO нагреванием в токе H_2 при 350—400°. Н. Ч.

61817. Газовый анализ по методу измерения теплопроводности. Браун, Дин (Gas analysis by thermal-conductivity measurement. Brown G. B., Dean R. W.), Instrum Engr, 1955, **1**, № 7, 145—150 (англ.)

Обсуждены пригодность и ограничения метода и оборудование, применяемое в промышленных условиях. Метод применим для колич. анализа смеси известного бинарного состава, а также дымового газа (главные составляющие O_2, N_2, CO_2, H_2O), в производстве H_2SO_4, для проверки чистоты газов при сжижении воздуха. В. Ш.

См. также: Спектральный анализ 61294. Полярография 61200. Хроматография 61225. Измерение pH 61158. Др. вопр. 60839, 61265, 65601; 17862Бх, 17876Бх, 17881Бх, 17882Бх, 17976Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

61818. Взаимные помехи и устранение помех со стороны кальция в пламенной фотометрии. Спектор (Mutual interferences and elimination of calcium interference in flame photometry. Spector Jacob), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 1452—1455 (англ.)

Обсуждены взаимные помехи, создаваемые катионами, при определении Na, K и Ca в объектах сложного состава с помощью спектрофотометра Ланге, модель 2, и пути их устранения. Погрешность определения Na и Ca (или K и Ca) в присутствии возрастающих кол-в K (соответственно Na) стремится к некоторому предельному значению. Это явление создает возможность сделать поправку на помехи со стороны мешающего катиона постоянной путем введения в исследуемый и стандартные р-ры избыточных кол-в K (соответственно Na) («буфер»). Введение в исследуемый р-р Al (0,2 *M*) почти не влияет на интенсивность излучения Na и K и настолько подавляет излучение Ca, что оно перестает мешать определению этих катионов. Это позволяет полностью избежать предварительного отделения Ca при определении Na и K. Результаты определений Na и K не отличаются от результатов, получаемых хим. методом. Преимущество пламеннофотометрич. метода заключается в меньшей затрате времени на анализ, особенно при массовых серийных определениях в таких сложных объектах, как почвы и растительные экстракты. А. Г.

61819. Спектральное определение примеси натрия в солях стронция. Певцов Г. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 62—63

Спектры фотографируют на спектрографе Q—24 при светосиле 1 : 10. Источником света служит дуга переменного тока (7—6 *a*) с угольными электродами, свободными от Na. Несколько капель пробы или эталонного р-ра вносят в канал нижнего электрода (диам. 3 *мм*, глубина 6—7 *мм*). Предварительный обжиг—1 мин.; фотопластинки изохром, контрастные. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$. В интервале конц-ий 0,001—0,1% ошибка до 40%. Аналитич. линии: Na 5889,9—Sr 5329,8 A. Т. Г.

61820. Быстрое определение калия в калийных солях методом измерения радиоактивности. Шель (Schnellbestimmung des Kaliums in Kalisalzen durch Strahlungsmessung. Scheel Kurt C.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 4, 102—106 (нем.)

Описан способ быстрого определения K в калийных солях, основанный на измерении интенсивности β-излучения K^{40} с помощью Al-камеры для β-счета, длиной 200 *мм*, диам. 30 *мм*. Погрешность определения $\pm 1\%$. Метод применим не только для лабор. условий, но и для определения K на заводах и в шахтах. Т. Л.

61821. Фотометрический метод косвенного определения меди. Модряну (Metodă colorimetrică de determinare indirectă a cuprului. Modreanu Florin), Studii şi sercetări ştiint. Acad. RPR. Fil. Iaşi, 1955, 6, № 3-4, 291—293 (рум.: рез. русс., франц.)

Осаждают Cu в виде $[CuPy_4]Cr_2O_7$ (Py—пиридин), осадок отфильтровывают и растворяют в 1 н. H_2SO_4. Окраску иона $Cr_2O_7^{2-}$ сравнивают в колориметре Дюбоска с эталоном. В. С.

61822. Ацидиметрическое определение бериллия с помощью салицилата натрия. Золотухин В. К., Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 115—117

Для определения Be в нейтр. и кислых средах и основных солях определенный объем соли Be обрабатывают избытком 0,4 н. р-ра салицилата Na и нейтрализуют 0,1 н. NaOH по тимолфталеину. Затем добавляют 1,25—3-кратное кол-во (по сравнению с теоретическим) 0,1 н. HCl и 2—3-кратный избыток р-ра KF, нейтрализованного по феноловому красному (I) до переходной оранжевой окраски. Через 3—5 мин. избыток к-ты оттитровывают 0,1 н. NaOH в присутствии I по свидетелю (р-р KF, нейтрализованный по I). Оптимальные результаты получены при молярном соотношении $BeSO_4 : C_6H_4OHCOONa = 1 : 3{,}2$ и 0,25-кратном избытке HCl. При увеличении избытка салицилата увеличивают кол-во HCl. М. П.

61823. Наиболее быстрый способ определения магния в алюминиевых сплавах. Лазебников (Nejkratší stanovení hořčíku v hliníkových slitinách. Lazebnikov Vladimir), Hutník (Praha), 1955, 5, № 12, 377—378 (чеш.)

Навеску 1 *г* растворяют в 20 *мл* 25%-ного NaOH, р-р разбавляют до 150 *мл* и прибавляют 1 *мл* 3%-ной H_2O_2. Остаток отфильтровывают и растворяют в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1) и 2 *мл* H_2O_2. Фильтр промывают 2—3 порциями воды, выпаривают фильтрат до 10 *мл*, прибавляют к нему 5 *мл* конц. HNO_3, 4 *г* $KClO_3$ и кипятят 3 мин. на песчаной бане (130°). Смесь разбавляют до 50 *мл* и отфильтровывают MnO_2. Фильтрат разбавляют до 150 *мл* и прибавляют 0,5 *г* лимонной к-ты, 20 *мл* 25%-ного р-ра NH_4Cl, 20 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ и нейтрализуют NH_4OH (I) по фенолфталеину. После 1-минутного кипячения прибавляют 50 *мл* I и после 5—10-минутного пропускания воздуха отфильтровывают $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Осадок промывают водой с 3% I, ацетоном и высушивают в течение 2 мин. в вакуум-эксикаторе. При $<0{,}2\%$ Mg в сплаве употребляют навеску 2 *г*, а при $>3\%$ Mg навеску 0,5 *г*. Продолжительность анализа 1 час. Н. Т.

61824. Полярография магния. Дьёрбиро, Поош, Прост (A magnèzium polarográfiája.

Győrbíro Károly, Poós László, Proszt János), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 3, 102—106 (венг.; рез. нем.)

Mg восстанавливается на струйчатом Hg-катоде и дает четко выраженную волну с $E_{1/2} = -2,6$ *в*. Разработан полярографич. метод определения $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ров Mg в присутствии K^+ на фоне 0,7 *M* $N(CH_3)_4Cl$ при pH 5,4—6,8. Мешают Li^+ и Ca^{2+}. Н. Ч.

61825. Комплексометрическое определение кальция и магния в почве и оросительных водах. Фекете (A talaj és öntözővíz kalcium - és magnéziumtartalmának komplexometrías meghatározása. Fekete László), Országos mezögazd monoségvizsg. int. évk., 1952—1953 (1954), **2**, 165—168 (венг.; рез. русс., нем.)

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} титруют комплексоном III, первый — по мурексиду, второй — по эриохром черному Т при определенной величине pH. Предлагаемый метод, пригодный для серийных определений, превосходит по точности другие методы. Н. П.

61826. Аналитическая химия. Количественное определение бария с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Исибаси, Нагаи (分析化學. エチレンジアミン・テトラ醋酸によるバリウム定量法・石橋雅義，永井外代士），化學， Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 4—5 (япон.)

Обзор за 1954 год. А. Б.

61827. Анализ стронциевых минералов. Енчалик (Analiza minerałow strontowych. Jęczalik Augustyn), Przegl. geol., 1955, № 8, 382—385 (польск.)

Описан метод, пригодный для производственной оценки Sr-минералов и для технологич. целей. Из одной навески определяют SrO, BaO, CaO и SO_3, из другой — SiO_2, R_2O_3 и MgO. Остальные определения (CO_2, Na_2O, K_2O и влага) производят из отдельных навесок, как и при анализе обычных карбонатных пород. После превращения сульфатов Ca, Ba и Sr в карбонаты и отделения их от SO_4^{2-}, Ca отделяют от Sr и Ba методом осаждения с применением HNO_3, уд. в. 1,445 (Groves A. W., Silicate analysis 2 ed. London, 1951). Ba отделяют от Sr методом Скрабала и Нейштадта (Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Applied inorganic analysis, 2 ed., New Jork, 1953, 615—617), а при высоком содержании Ba — модифицированным методом Гордона и Фиршинга (РЖХим, 1955, 5787). Затем Ba и Sr определяют в форме сульфатов. Ca, после отделения R_2O_3 методом с NH_4OH, осаждают в форме CaC_2O_4; SO_3 определяют в форме $BaSO_4$. После разложения плава, SiO_2 и Al_2O_3 присутствуют и в фильтрате, и в осадке; их осаждают параллельно из двух отдельных р-ров, а осадки соответственно объединяют. R_2O_3 отделяют при помощи NH_4OH с применением р-ра Br_2, а Mg после отделения Ca, Ba, Sr и R_2O_3 определяют в форме $Mg_2P_2O_7$. A. Krzemińska.

61828. Аскорбиновая кислота как восстановитель в количественном анализе. Часть II. Определение хлорной ртути путем восстановления до хлористой. Рао, Рао (Ascorbic acid as a reducing agent in quantitative analysis. Part II. Estimation of mercuric chloride through reduction to mercurous chloride. Rao G. Gopala, Rao U. Veereswara), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 1, 29—39 (англ.)

Восстановление $HgCl_2$ аскорбиновой к-той (I) до $HgCl_2$ протекает количественно при pH 2,2 при любых соотношениях реагентов. При более высоких значениях pH $HgCl_2$ частично восстанавливается до Hg. Для объемного определения $HgCl_2$ к нейтр. р-ру добавляют 30 *мл* ацетатно-фосфатного буфера (pH 2,2) и ~5-кратный избыток титрованного р-ра I. Через 40 мин. к р-ру прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра KJ, 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 1 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала, разбавляют до 250 *мл* и титруют избыток I р-ром KJO_3. При весовом определении осадок Hg_2Cl_2 отфильтровывают через тигель № 4, промывают холодной водой, высушивают при 100—110° и взвешивают. Мешают Cl^-, Br^-, J^-. Часть I см. РЖХим, 1956, 22653. Н. Ч.

61829. Выделение и определение скандия. Спектрофотометрический метод с применением ализаринового красного S. Эберл, Лернер (Separation and determination of scandium. Spectrophotometric method using alizarin red S. Eberle A. R., Lerner M. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1551—1554 (англ.)

Метод основан на фотометрировании окраски р-ра красочного лака, образующегося при взаимодействии Sc и ализаринового красного S в буферном р-ре CH_3COONH_4 после отделения от примесей. Закон Бера выполняется при конц-ии Sc_2O_3 0,1—1,2 γ/*мл*. Пробу растворяют в конц. HCl, отбирают часть р-ра, содержащую 10—120 γ Sc_2O_3, разбавляют до $\geqslant 25$ *мл* при помощи конц. HCl, добавляют 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и экстрагируют Sc 25 *мл* трибутилфосфата. Органич. слой промывают 3 порциями (по 25 *мл*) конц. HCl, добавляют 70 *мл* воды и переводят Sc в водн. р-р встряхиванием в течение 30 сек. Из органич. слоя трибутилфосфат извлекают промыванием 25 *мл* эфира. К полученному р-ру добавляют 5 *мл* р-ра YCl_3 (1 *г* Y_2O_3 растворяют в 10 *мл* конц. HCl и разбавляют до 200 *мл*), 25 *мл* 40%-ного р-ра $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (100 *г* соли растворяют в 200 *мл* 10%-ного NH_4OH и разбавляют до 250 *мл*) и конц. NH_4OH до щел. р-ции + избыток несколько *мл*. После удаления эфира р-р нагревают почти до кипения в течение нескольких минут при перемешивании, фильтруют через пористый стеклянный фильтр, осадок тартратов промывают 8%-ным р-ром $(NH_4)_2$-$C_4H_4O_6$, растворяют в 50 *мл* 20%-ной HCl и дважды переосаждают. Р-р вновь подвергают экстракции трибутилфосфатом, переводят Sc в водн. р-р, промывают р-р эфиром, добавляют 8 *мл* конц. NH_4OH для удаления растворенного эфира, 2 *мл* 0,1%-ного р-ра ализаринового красного S и титруют конц. NH_4OH до перехода окраски р-ра в красную; добавляют несколько капель HCl и повторяют титрование. Затем добавляют 5 *мл* р-ра CH_3COONH_4 (100 *г* CH_3COONH_4 растворяют в 300 *мл* воды, доводят pH до 3,5 добавлением конц. HCl и разбавляют до 500 *мл*), разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют при 520 *мμ* в 5-*см* кювете при ширине щели 0,04 *мм*. В присутствии Zr и Th пробу растворяют в H_2SO_4 или HCl (F^- и NO_3^- должны отсутствовать), часть р-ра, содержащую 10—120 γ Sc_2O_3, разбавляют до 100 *мл* водой и к-той (р-р должен содержать 10% свободной к-ты), добавляют 10 *мл* 6%-ного р-ра купферона, экстрагируют 3 порциями $CHCl_3$ по 25 *мл*, повторяют осаждение (5 *мл* р-ра купферона) и экстракцию 4 порциями $CHCl_3$, разбавляют до 300 *мл* и добавляют NH_4OH до слабощел. р-ции. В отсутствие осадка р-р подкисляют HNO_3, добавляют ~200 *мг* $Al(NO_3)_3$ и осаждают Al р-ром NH_4OH. Осадок отфильтровывают с бумажной массой и растворяют в 100 *мл* теплой 20%-ной HNO_3 (если проба была растворена в HCl, осаждение и повторение повторяют). К р-ру добавляют 2 *мл* р-ра $Hg_2(NO_3)_2$ (5 *г* $Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ растворяют в 200 *мл* 20%-ной HNO_3) и 75 *мл* насыщ. р-ра KJO_3 в 10%-ной HNO_3, 15 мин. перемешивают и отфильтровывают р-р через стеклянный пористый фильтр. Осадок промывают 25 *мл* р-ра KJO_3. Фильтрат разбавляют до ~300 *мл*, добавляют NH_4OH до щел. р-ции, нагревают до ~80°, отфильтровывают осадок с бумажной массой, растворяют его в 25 *мл* конц. HCl и промываю фильтр 25 *мл* конц. HCl. Затем очищ. р-р подвергаю экстракции, как указано выше. В присутствии 25 γ

Sc_2O_3 не мешают 10 *мг* A Ca, Cu, Fe, Mg, Ni Sr, U, 2 *мг* Th; при 20 γ Sc_2O_3 не мешает 10 *мг* Ce, Ga, La, Mo, Sn. Погрешность ±5%. Б. З.

61830. Об ациди-алкалиметрическом определении циркония и титана. Молоткова А. С., Золотухин В. К., Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, 34, 125—133

Zr определяют в его солях титрованием NaOH в присутствии солей винной, лимонной и салициловой к-т (конц-ия р-ров Zr ⩾ 0,1 н.) или без них (конц-ия р-ров ⩽0,025 н.). При избытке анионов оксикислот даже большие кол-ва KNO_3 и K_2SO_4 влияния не оказывают; катионы, реагирующие с едкими щелочами, мешают. В основных солях Zr определяют по сумме основности р-ров соли и кол-ву едкой щелочи, расходуемой на его нейтр-цию, причем основность определяют на основе р-ции $ZrO^{2+} + 6F^- + H_2O \rightarrow (ZrF_6)^{2-} + 2OH^-$. В нейтр. тартратных р-рах Zr нельзя определить фторокалиевым методом, в салицилатных р-рах погрешность определения ~0,8%. Ti описанным методом определить не удается, так как фторидные комплексы Zr более устойчивы по отношению к щелочи, чем фторидные комплексы Ti. М. П.

61831. Реактивы на германий. Бевиллар (Les réactifs du germanium. Bévillard P.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 3, 307—314 (франц.)

Ряд соединений, содержащих 2 OH-группы в ортоположении, применим в качестве реактивов на Ge. Катионы-окислители или восстановители мешают выполнению р-ций на Ge(Au и Ag восстанавливаются реактивами на Ge до металла). Если р-цию выполняют в спирт. р-ре, то ее проведению мешает образование осадков солей кислородных к-т или окислов. V, Ti, W, Mo, U, Sb, Zr, Sn (4+), образующие окрашенные продукты, также мешают. Специфичность р-ции на Ge в ряду пурпурогаллин, галлеин и сукцинеин, гематеин, тетраоксидибензальдиазин, азокрасители уменьшается. В разб. р-рах Ge обнаруживают по образованию осадка. Открываемый минимум составляет $5 \cdot 10^{-6}$ *г/мл* Ge. *o*-Дифенолы могут быть использованы для колич. определения Ge весовым или объемным способом. При весовом определении Ge применяют р-р 1 *г* диокси-3,4-азобензола в 100 *мл* спирта. К 5 *мл* р-ра, содержащего ~20 *мг* Ge, добавляют 30 *мл* реактива. После добавления 6 *мл* конц. HCl образуется осадок гранатового цвета, который отфильтровывают, промывают водой с добавкой HCl, сушат при 100°, прокаливают при 900—1000° и взвешивают в виде GeO_2. Образующийся осадок представляет собой соединение состава $[Ge(C_{12}H_9N_2O_2)_3]H_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (I). Этот осадок сорбирует из р-ра краситель и потому не может служить весовой формой. Для колориметрич. определения Ge используют р-цию образования I при взаимодействии GeO_2 с Na-солью диокси-3,4-азобензолсульфоновой к-ты (II) или Na-солью диокси-3,4-азобензолсульфоновой-4′ к-ты. Образующийся комплекс красного цвета поглощает при ~5250 А. При небольшом повышении т-ры или при разбавлении равновесие р-ции комплексообразования смещается. В составе молекулы на 1 атом Ge приходится 3 остатка II. Н. П.

61832. Весовое определение олова в сплавах меди с использованием комплексона III в качестве маскирующего реагента. Бибер, Вечержа (Vážkové stanovení cínu ve slitinách mědi za použití komplexonu III jako maskovacího činidla. Bieber Boleslav, Večeřa Zdeněk), Slévárenství, 1956, 4, № 2, 48—50 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Для определения Sn пробу (0,5—2 *г*) растворяют при нагревании в 30 *мл* HCl (1 : 1) и в нескольких *мл* 40%-ной H_2O_2, кипятят, охлаждают, добавляют комплексон III и 10 *г* NH_4NO_3, разбавляют до 100 *мл*, добавляют NH_4OH (1 : 1) до pH 8—9; через ~18 час. фильтруют, осадок промывают горячим 1%-ным (нейтрализованным по метиловому красному) р-ром NH_4NO_3, прокаливают. В фильтрате можно определять другие металлы: добавляют 10 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* конц. HNO_3 и 10 *мл* 40%-ной H_2O_2, кипятят, упаривают до паров SO_3, разбавляют до 200 *мл*, добавляют 10 *мл* C_2H_5OH, отфильтровывают $PbSO_4$, а в р-ре определяют остальные металлы обычным путем. Определению мешают Sb, Ti, Be, U. Погрешность от +0,03 до —0,04%. Т. А.

61833. Фотометрическое определение ванадия в песке, содержащем частицы железной руды, с помощью дифениламинсульфоната. Хирано, Фукасава (吸光光度法による砂鉄中のバナジウムの迅速定量方法. 平野四藏, 深澤力), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan. Analyst, 1955, 4, № 10, 616—621 (япон.; рез. англ.)

При спектрофотометрич. методе определения V с помощью дифениламинсульфоната Na оптимальные результаты получены в следующих условиях: объем р-ра для фотометрич. определения доводят до 100 *мл*. В этом объеме содержится 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 15 *мл* фосфорной к-ты и $Fe_2(SO_4)_3$ в кол-ве, эквивалентном 0,05—0,5 *г* Fe. После окисления V для развития окраски добавляют 2 *мл* 0,05%-ного дифениламинсульфоната Na. При малой конц-ии к-т окраска не стабильна, при увеличении конц-ии к-т она стабилизируется; рекомендуется добавление соли Fe. В этих условиях влияние т-ры уменьшается, воспроизводимость результатов улучшается. Закон Бера выполняется при ⩽350γ V. При определении V описанным методом в песке, содержащем частицы Fe-руды, пробу (0,1 *г*) разлагают 15 *мл* фосфорной к-ты и ведут анализ в условиях, указанных выше. Приведены результаты анализов 19 проб. Продолжительность определения 25 мин. М. П.

61834. Определение ванадия в железе и стали. Вакамацу (鉄鋼中のバナジウム定量方法. 若松茂雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan. analyst, 1956, 5, № 2, 84—87 (япон.; рез. англ.)

Новый аналитич. метод определения V основан на колич. окислении его $HClO_4$. Присутствие Cr мешает, вследствие чего его удаляют в форме $CrCl_3$ при нагревании с NaCl. Определение продолжается 11—18 мин., несложно и дает более точные результаты, чем известные до сих пор методы. М. П.

61835. Определение ниобия в некоторых африканских тощих минералах и продуктах их обогащения. Часть II. Спектрография. Торн, Чайлдс (The determination of niobium in some African low grade minerals and mineral dressing products: Part II. Spectrographic. Thorne R. P., Childs B. M. Repts Atomic Energy Res. Estab., 1955, № C/R 1232/2, 3 p., ill.) (англ.)

Разработан спектральный метод определения Nb в тощих рудах (0,05—0,5% Nb_2O_5). Руду смешивают с 10 в. ч. флюса (смесь TiO_2-$(NH_4)_2SO_4$, 1 : 1). Из полученной смеси готовят таблетки диам. ~3 *мм*, толщиной 1 *мм*, весом 8—12 *мг*; источник возбуждения — дуга постоянного тока (10 *а*) между Cu-электродами. Nb определяют по калибровочной кривой, построенной по эталонам, содержащим 0,0025—0,25% Nb_2O_5 в смеси с флюсом. Воспроизводимость результатов ±10%. К. Ф.

61836. Устранение мешающего влияния мышьяка при полярографическом определении сурьмы и олова. Пакман, Рейнолдс (The elimination of interference by arsenic in the polarographic determination of antimony and tin. Packman G., Reynolds G. F.), Analyst, 1956, 81, № 958, 49—52 (англ.)

Полярографич. определению Sb^{3+} в 0,5 *M* H_2SO_4 не мешает As^{5+}. В присутствии до 100 γ/*мл* As^{3+} конц-ию

Sb^{3+} находят по разности высоты суммарной волны и волны As^{3+}, определяемой для данной конц-ии As по калибровочной кривой. При полярографич. определении Sn на фоне HCl и H_2SO_4 As^{3+} окисляют до As^{5+}, который в этих условиях не восстанавливается на Hg-катоде. К 6 *мл* р-ра 0,5 *M* H_2SO_4, содержащего 10—60 γ/*мл* As и Sn, добавляют 4 *мл* 10 *M* HCl, 0,2 *мл* насыщ. р-ра $KClO_3$ и кипятят до прекращения выделения Cl_2. К охлажд. р-ру добавляют 0,2 *мл* 0,2%-ного р-ра пептона протеозы, разбавляют до 10 *мл* и полярографируют Sn^{4+}. Н. Ч.

61837. Исследование полярографических характеристик сурьмы и мышьяка в зависимости от состава раствора и температуры. Долаберидзе Л. Д., Камкамидзе Д. К., Бугианишвили В. К., Сб. научн.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 128—129

На фоне 3—6 н. NaOH, содержащего маннит (I), As^{3+} и Sb^{3+} дают четкие анодные волны. В 5 н. NaOH, содержащем 60 *г/л* I, $E_{1/2}$ $As^{3+} = 0{,}29$ *в* и $E_{1/2}$ $Sb^{3+} = 0{,}48$ *в* (н. к. э.). Высота волн пропорциональна конц-ии As^{3+} и Sb^{3+}. Температурный коэфф. в интервале 20—40° равен для As^{3+} — 1,9 и для Sb^{3+} — 1,4%. Определению As^{3+} и Sb^{3+} в этих р-рах не мешают Cd, Pb, Zn, Bi, Mo, V, W, Cr, Al, Ca, Ba, K, Na, Fe^{3+}, Sn^{4+}, As^{5+}, Sb^{5+}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и F^-. Определению As мешают Co^{2+} и Mn^{2+}, а определению Sb — Cu^{2+} и Mn^{2+}. Недопустимо присутствие ионов Hg, окисляющих As^{3+} и Sb^{3+}. Мешают большие кол-ва Fe^{2+}. Для определения As в рудах, содержащих до $< 5\%$ As, $< 3\%$ Sb и не содержащих Hg, навеску руды разлагают $HNO_3 + H_2SO_4$, отделяют нерастворимый осадок и в фильтрате осаждают As вместе с Fe NH_4OH. Осадок растворяют в H_2SO_4, As^{5+} восстанавливают $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и As^{3+} определяют на фоне NaOH, содержащего I в присутствии тимолфталеина и Na_2SO_3 полярографированием методом добавок. С. Ж.

61838. Исследования в области аналитического применения ониевых соединений. IV. Определение состава иодвисмутита трифенилселенония радиометрическим титрованием. Синагава, Мацуо, Йосида (分析化學におけるオニウム化合 物の適用に關する研究. 第 4 報. 沃化第 1 蒼鉛トリフエニルセレノニウムの放射滴定による組成の 決定. 品川睦明，松尾博，吉田光利)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 3, 139—140 (япон.; рез. англ.)

Хлористый трифенилселенониий в присутствии J^- реагирует с Bi^{3+} с образованием красно-оранжевого осадка. Для выражения состава осадка предлагали различные ф-лы. Авторы выяснили состав осадка, применив метод полярографии и радиоактивный иод — J^{131}, импортированный из США. Ион Bi^{3+} вначале реагирует с J^- с образованием комплексного аниона BiJ_4^-, соединяющегося с ионом трифенилселенония $(C_6H_5)_3Se^+$ с образованием осадка $(C_6H_5)_3Se \cdot BiJ_4$. Л. Х.

61839. Анализ комплексных ионов хрома с помощью ионообменных смол. III. Обменные реакции между катионитом стирольного типа и комплексными катионами хрома. IV. Анализ комплексных ионов хрома с помощью сульфополистирола и амберлита IR-4B. Иноуэ, Кавамура, Вада, Окамура (クロム錯イオンのイオン交換樹脂による分析. 第 3 報. スチレン系陽イオン交換體と陽電荷クロム錯イオンの交換. 第 4 報. ポリスチレンスルホン酸と Amberlite IR-4B. によるクロム錯イオンの分析. 井上吉之，川村亮，和田敬三，岡村浩)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1955, 4, № 5, 277—280; 281—285 (япон., рез. англ.)

III. Изучены обменные р-ции между положительно заряженными комплексными ионами хрома (КИХ) и катионитом стирольного типа. Установлено, что наилучшей обменной способностью по отношению к положительным КИХ обладают смолы типа H — R, Na — R или K — R. Положительно заряженные комплексные соединения хрома (КСХ) при добавлении щелочей или при нагревании переходят в колл. состояние вследствие увеличения размеров их молекул. Обменную емкость катионитов по отношению к колл. КСХ определяли на трех смолах: IR — 120, IR — 112 и сульфополистироле с различным числом поперечных связей. В соответствии с данными, полученными электрохроматографией тех же соединений, сульфополистирол (не содержащий дивинилбензола и имеющий по сравнению с другими двумя смолами бо́льшие промежутки между цепями) показал большую обменную емкость по отношению к положительным КИХ (вплоть до гелеобразования).

IV. Новый метод анализа КИХ, имеющих различные электрич. заряды, был разработан на стандартных образцах оксалатных комплексных ионов хрома с использованием катионита сульфополистирола и анионита амберлит IR — 4B. Этот метод сделал возможным разделение сложных ионов Cr (3+) на 5 фракций: [Cr-комплекс]$^{3+}$, [Cr-комплекс]$^{+}$, [Cr-комплекс]°, [Cr-комплекс]$^{-}$, [Cr-комплекс]$^{3-}$ и щелочерастворимый [Cr-комплекс]$^{+}$. Анализы различных образцов по этому методу показали, что $[Cr(H_2O)_6] \cdot [Cr(O_x)_3]$ превращается при старении в $[Cr(H_2O)_4(O_x)]$ $[Cr(H_2O)_2(O_x)_2]$. Показано, что КИХ не изменяет своего электрич. заряда при прибавлении щелочей; эти изменения наступают при нагревании или в присутствии нейтр. соли. При восстановлении $K_2Cr_2O_7$ глюкозой образуются различные типы комплексных ионов в зависимости от порядка прибавления глюкозы и H_2SO_4. Если глюкозу прибавляют первой, то она способствует старению, а также образованию в большом кол-ве иона [Cr-комплекс]$^{+}$. Этот ион образуется в очень незначительных кол-вах, если вначале прибавляют H_2SO_4. Полученные результаты хорошо согласуются с данными электрохроматографии. Сообщение II см. Japan Analyst, 1952, 2,121. Л. Х.

61840. Спектрофотометрическое определение урана с помощью роданида. Де-Сеза, Ницел (Spectrophotometric determination of uranium with thiocyanate. DeSesa Michael A., Nietzel Oscar A.), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts., 1954, ACCO—54, 19 p. (англ.)

Для определения U в присутствии других элементов к 1—2 *мл* анализируемого р-ра (конц-ия $U_3O_8 \sim 0{,}05$ *г/л*) добавляют 15 *мл* насыщ. водн. р-ра $Al(NO_3)_3$, 20 *мл* этилацетата, экстрагируют 2 мин., центрифугируют до разделения фаз, переносят 10 *мл* органич. фазы в другой сосуд и добавляют 15 *мл* реактива (р-р 6 *M* NH_4SCN и 0,67% $SnCl_2$ в смеси из 67% ацетона и 33% воды). Перемешивают и измеряют оптич. плотность при 375 или 420 *mμ* (в зависимости от конц-ии U). Окраска устойчива не менее 1 часа. При работе с > 2 *мл* р-ра U, перед добавлением насыщ. р-ра $Al(NO_3)_3$, добавляют твердый $Al(NO_3)_3$. 200-кратный избыток Fe^{3+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+} по отношению к U, а также 10-кратный избыток U(5+) не мешает, малые кол-ва Ti осаждают добавлением 2 *мл* насыщ. р-ра *n*-оксифениларсиновой к-ты перед экстрагированием U. Средние отклонения результатов спектрофотометрич. метода составляют ± 1% от результатов объемного, ± 1,7% — от результатов флуориметрич. ± 2% — от результатов микрообъемного. А. З.

61841. Определение конечной точки при титровании двухвалентного марганца по Фольгарду—Вольфу. Тальский (Endpunkterkennung bei der Man-

gan-Titration nach Volhard—Wolff. Talsky G.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 5, 182 (нем.)

При титровании Mn^{2+} по Фольгарду — Вольфу р-ром $KMnO_4$, при ~90°, в присутствии $ZnSO_4$ и ZnO образование колл. MnO_2 часто затрудняет определение конечной точки. Рекомендуется применение карманного спектроскопа. Уже при миним. избытке $KMnO_4$ р-р дает характерные полосы поглощения в зеленой области спектра. Описанный способ применим и в других случаях титрования р-ром $KMnO_4$ окрашенных р-ров. Б. З.

61842. Распространение потенциометрического метода определения марганца по Лингану и Карплусу на минералы и металлургические продукты с повышенным содержанием Si. Брайкович, Ланди (Estensione del metodo di Lingane e Karplus di determinazione potenziometrica dell Mn ai minerali e prodotti siderurgici ad elevato contenuto di Si. Braicovich L., Landi M. F.), Metallurgia ital., 1955, **47**, № 12, 559—564 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Метод Лингана и Карплуса (Lingane J., Karplus R., Industr. and Engng Chem., 1946, **18**, 191) распространен на продукты с высоким содержанием Si. Навеску ~1 *г* измельченной пробы обрабатывают в Pt-чашке 50 *мл* разб. HCl (1 : 1). По прекращении выделения газов смесь нагревают и прибавляют малыми порциями 2—3 *мл* H_2F_2 и 30 *мл* разб. $HClO_4$ (2 : 1) и нагревают до выделения белых паров. Охлаждают, обрабатывают 60 *мл* воды, нагревают до растворения солей и разбавляют до 500 *мл*. К 50 *мл* полученного р-ра прибавляют 220—230 *мл* насыщ. р-ра $Na_4P_2O_7$. Добавляют разб. H_2SO_4 или 5 н. NaOH до pH 6—7 (по лакмусу). Объем р-ра должен быть между 250 и 500 *мл*. Титруют потенциометрич. 0,05 н. $KMnO_4$. Электрод сравнения — насыщ. к. э., индикаторный — Pt-электрод. Б. А.

61843. Арсенатный метод иодометрического определения никеля. Шахтахтинский Г. Б., Турчинский М. Л., Тр. Азерб. индустр. ин-та 1955, вып. 11, 64—69

При анализе Fe-Ni-сплавов Ni осаждают в форме $Ni_6(NH_4)_3(AsO_4)_5$ и определяют иодометрич. титрованием AsO_4^{3-} после растворения осадка в H_2SO_4. Fe предварительно удаляют осаждением H_3AsO_4 в 4—5%-ной CH_3COOH. 1 *г* сплава растворяют при нагревании в конц. HCl, выпаривают почти досуха с 2 *мл* конц. HNO_3, растворяют остаток в воде и разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной части р-ра добавляют 50 *мл* воды, 2 *мл* 1 н. CH_3COONH_4 и CH_3COOH до конц-ии 4—5% (общий объем 150 *мл*). Нагревают до 40—50°, добавляют 3—4-кратный избыток подогретой H_3AsO_4, кипятят 10 мин. и немедленно фильтруют через тигель № 3 или 4. Осадок арсената Fe 10 раз промывают 3%-ным р-ром CH_3COOH. Фильтрат и промывные воды выпаривают досуха, остаток обрабатывают конц. NH_4OH, добавляют 10 *мл* 0,5 н. H_3AsO_4, 5 *мл* 1 н. CH_3COONH_4, избыток 15%-ного р-ра NH_4OH (до растворения осадка), разбавляют до 50—60 *мл*, кипятят 8—10 мин., добавляют 25 *мл* спирта и фильтруют через 5 мин. через тигель № 3 или 4. Осадок $Ni_6(NH_4)_3(AsO_4)_5$ промывают 10 порциями теплой водно-спиртовой смеси (1 : 2), к которой добавлено 2—3 капли NH_4OH, и растворяют в 25 *мл* H_2SO_4 (1 : 2,5). К р-ру добавляют 20—25 *мл* C_6H_6 или $CHCl_3$, 3 *мл* 1 н. KJ, встряхивают несколько секунд, добавляют 25—30 *мл* воды и титруют выделившийся J_2 1 н. $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания органич. слоя. 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 0,00352 *г* Ni. Погрешность 0,08% Ni. Н. Ч.

61844. Амперометрическое определение никеля в сталях с помощью дифенилглиоксима. Шмидт (Amperometryczne miareczkowanie niklu w stalach za pomocą dwufenyloglioksymu. Szmidt K.), Prace Inst. mech., 1953, № 8, 1—5 (польск.; рез. русс., франц.)

Разработан метод амперометрич. титрования аммиачных р-ров, содержащих Ni в конц-ии 0,00160—0,00045 н., при помощи спирт. 0,0021 *M* р-ра дифенилглиоксима (I). Расхождение описанного и классич. методов ~3%. Для сталей, содержащих >0,25% Ni, отмечено аналогичное расхождение (~3,3%); при меньшем содержании Ni расхождение больше, что объясняется окклюзией Ni^{2+} $Fe(OH)_3$. Преимущества метода — возможность ускоренного определения небольших кол-в Ni в малых объемах р-ра с применением ≤2 *мл* р-ра I и получение полярограммы, позволяющей проверить результаты анализа, без повторения опыта. Продолжительность анализа в 5—8 раз меньше, чем при классич. методе. Д. К.

61845. Объемный метод определения кобальта диметилглиоксимом. Бабко А. К. (鈷的容量測定法—丁二肟法. 巴勃柯 А. К.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 1, 43—45 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 31898.

61846. Определение кобальта и железа в стеллите с применением хлорной кислоты. Вовси А. М., Добровольская Ф. М., Тр. Ленингр. метал. з-да, 1955, № 2, 116—118

При анализе стеллита Cr отделяют от Co и Fe окислением $HClO_4$ в момент выделения паров (203—205°) и последующей отгонкой CrO_2Cl_2. Co определяют электролизом в аммиачном р-ре, содержащем SO_4^{2-}. Fe после отделения в форме $Fe(OH)_3$ определяют бихроматным методом с кремнемолибденовой и фенилантраниловой к-тами в качестве индикаторов. Н. Ч.

61847. Определение палладия методом потенциометрического титрования в присутствии платины. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 32, 31—37

Потенциометрическое титрование (ПТ) р-ра комплексного хлорида палладия (I) в 0,15—0,3 н. H_2SO_4 р-ром KJ проводят при комнатной т-ре, в атмосфере CO_2, применяя палладиевый электрод в качестве индикаторного. Начиная с некоторой определенной конц-ии примеси $[PtCl_6]^{2-}$ к I, на кривых ПТ появляется минимум, по положению которого определяется конечная точка титрования I. Однако по мере увеличения содержания Pt в р-ре минимум становится менее явным, и ошибка титрований I возрастает. Если содержание Pt в несколько раз превосходит содержание Pd, то определение последнего уже невозможно. В таких случаях влияние любых кол-в Pt устраняют, осаждая ее в виде $K_2[PtCl_6]$ добавлением K_2SO_4. Выпадающий осадок не мешает титрованию. Ошибка определения 20—72 *мг* Pd описанным методом, как правило, не превышает 2%. С той же точностью определяют Pd в присутствии Pt методом «быстрого» титрования, который основан на различии скоростей взаимодействия комплексных хлоридов Pd и Pt с KJ. С $[PtCl_6]^{2-}$ KJ реагирует гораздо более медленно, чем с I. В этом методе титрование выполняют как можно быстрее, не дожидаясь постоянного значения потенциала. Н. П.

61848. Колориметрическое определение палладия оксимами. Пешкова В. М., Шленская В. И., Рашевская А. И., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 32, 61—74

Соединения Pd с диметилглиоксимом (I), метилглиоксимом (II) и салицилальдоксимом (III) растворяются в неводн. р-рителях. Желтые р-ры соединений Pd с II или III в C_6H_6 или $CHCl_3$ имеют большие величины молярного коэфф. светопоглощения, что делает их удобными для фотометрич. определения Pd без пред-

варительного отделения сопутствующих ему элементов. Оксиматы экстрагируют при pH 1—4 в присутствии избытка **II** и **III**. Вместо **III** к р-ру соли Pd с тем же результатом можно последовательно добавлять салициловый альдегид (**IV**), а затем гидроксиламин (**V**), хотя при простом смешении **IV** и **V** в отсутствие Pd **III** не образуется. Для колориметрич. определения Pd к слабокислому р-ру его соли добавляют 5—6-кратный избыток **IV** и 10—15-кратный избыток **V** (по отношению к Pd), смесь нагревают 2 мин. при 60—70° и после охлаждения осадок оксимата Pd экстрагируют C_6H_6. При последовательном добавлении к р-ру Pd^{2+} 2—3-кратного избытка β-нафтохинона (**VI**) и 50-кратного избытка **V** при pH 0,65—3,7 образуется внутрикомплексная соль β-нитрозо-α-нафтола состава $Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$, которая нацело экстрагируется $CHCl_3$; избыток **VI** удаляют из неводн. фазы ее промыванием щелочью. С помощью этой р-ции можно обнаружить 0,038 γ/*мл* Pd. Р-ция может быть также использована для колориметрич. определения 5—30 γ Pd в р-рах его чистых солей и в присутствии Co, Cu, Ni, Fe, Pt(4+) и Ir(4+). Относительная ошибка определения Pd в смеси с перечисленными элементами не превышает 5%. Н. П.

61849. Определение декаборана. Х и л л, Д ж о н с т о н (Determination of decaborane. H i l l W i l l i a m H., J o h n s t o n M a r i a n S.), Analyt. Chem. 1955, **27**, № 8, 1300—1305 (англ.)

Микроопределение $B_{10}H_{14}$ (**I**) производят двумя путями. Спектрофотометрич. метод определения **I** основан на поглощении УФ-лучей р-рами **I** в водн. р-ре NaOH или триэтаноламина (**II**) (1 : 1) в пределах 265—270 *mμ*. Закон Бера выполняется для стандартных р-ров **I** (т. пл. 96,5°C) в водн. **II** в интервале конц-ии 2,5—25 γ **I** в 1 *мл*. Степень гидролиза р-ров **I** значительно меньше при применении **II**. Для растворов **I** с концентрацией ~ 25 γ/*мл* при фотометрировании через 5 час. после растворения **I** среднее отклонение составляет 1—2%. Колориметрич. метод анализа **I** требует менее сложной аппаратуры и дает более точные результаты вследствие большей стойкости р-ров продуктов присоединения **I** с хинолином (**III**) в ксилоле (**IV**). Поглощение р-ров продуктов присоединения **I** (1—25 γ/*мл*) в **IV** измеряют при 490 *mμ*. Закон Бера выполняется; максим. интенсивность окраски наблюдается через 1,5 часа, **III** употребляют в форме 2%-ного р-ра. Указанные методы применимы для динамич. (навеску **I** помещают в колбу Тэрнера, соединенную с 2 поглотителями, заполненными водн. р-ром **II** (1 : 1) или 2%-ным р-ром **III** в **IV**; колбу нагревают, через прибор пропускают N_2, улавливают пары **I** р-ром и измеряют светопоглощение р-ра) и статич. определения **I** в воздухе. Л. Ч.

61850. Экспресс-определение малых количеств углерода в железе и стали. I. Усовершенствование газового объемного метода Гакушина для определения малых количеств углерода. И к э г а м и, К а м м о р и, А м а н о (鉄鋼中の微量炭素迅速定量法の研究. I. 學振法（ガス測容法）の微量炭素定量への應用. 池上卓穂，神森大彦，天野明），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1955, **41**, № 5, 531—535 (япон.; рез. англ.)

Для определения в железе и стали <0,05% C по газовому объемному методу Гакушина уменьшены: объем газовой бюретки с 350 до 60 *мл*, цена ее деления с 0,1 до 0,02 *мл* и мертвое пространство трубки для сожжения до 50 *мл*. Составлены таблицы для температурных и объемных поправок при вычислении кол-ва CO_2 после поглощения ее щелочью. Метод применим для определения 0,01—0,05% C с погрешностью ± 0,002% за 12 мин., но требует внесения поправки после каждого анализа. Б. З.

61851. Быстрое объемное определение азотной кислоты или нитрата восстановлением при помощи соли двухвалентного железа. М у р а к а м и (第一鉄還元容量法による硝酸または硝酸鹽の迅速定量方法，村上徹朗），分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 10, 630—633 (япон.; рез. англ.)

Для быстрого определения HNO_3 или NO_3^- анализируемый р-р подкисляют конц. HCl, р-р восстанавливают р-ром $FeSO_4$ в атмосфере CO_2 и образовавшийся Fe^{3+} титруют в горячем р-ре стандартным р-ром $SnCl_2$. Установлено, что добавление 20 *мл* 1 н. $FeSO_4$ к 70 *мл* конц. HCl и кипячение 5 мин. ведет к полному восстановлению NO^-_3. Определение NH_4NO_3 в конц. р-ре сульфата аммония продолжается 10—12 мин.; результаты описанного и азотометрич. методов совпадают. Метод применен для определения HNO_3 в смеси HNO_3-H_2SO_4; при введении поправки на результат отдельного определения N_2O_4 в смеси к-т полученные результаты хорошо совпали с данными азотометрич. метода. Т. Л.

61852. Применение метода Болла и Шэня для определения азота в воде. В а л л е н т а й н (The Boell and Shen method for determining nitrogen in water. V a l l e n t y n e J. R.), Analyst, 1955, **80**, № 956, 841—842 (англ.)

Ультрамикрометод Болла и Шэня (РЖХимБх, 1956, 5211) с небольшими изменениями применен для определения органически связанного N и аммиачного N в 1—3-*мл* пробах озерной воды. Пробу воды смешивают в пробирке пирекс (14×100 *мм*) с 60 *μл* р-ра 1 *г* $CuSO_4$, 1 *г* K_2SO_4 и 1 *г* SeO_2 в 100 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (смесь А). Параллельно ведут контрольный опыт. Воду из пробирок предварительно удаляют сушкой над конц. H_2SO_4 и P_2O_5 (2 суток при давл. 30 *мм* рт. ст.). Затем образцы + смесь А выдерживают 3 часа на песчаной бане, охлаждают и смешивают со 100 *мл* воды, свободной от NH_3. Аликвотную порцию 100 *μл* вносят в дистилляционную колбу, куда помещают кусочек льда и вводят 150 *μл* насыщ. р-ра NaOH. В затвор горлышка колбы вводят 70 *μл* 0,005 н. H_2SO_4, содержащей 0,03% бромкрезолового зеленого, помещают колбу на Al-диск и вращают диск 40 мин. при 38°. После дистилляции титруют 0,005 н. NaOH по свидетелю (забуференный до pH 4,6 0,002%-ный р-р бромкрезолового зеленого). Разность между кол-вами 0,005 н. NaOH (в *мл*), израсходованного при титровании пробы и в контрольном опыте, умножают на 0,070. При опытах с искусств. смесью, содержавшей 1,25 γ аммиачного N, результаты составили 1,24; 1,25 и 1,23 γ N. Воспроизводимость результатов при анализе природной воды ~2%. Т. Л.

61853. Оптимальные условия применения метода с фенолятом натрия и гипохлоритом натрия для определения аммиака. К р а у т е р, Л а р д ж (Improved conditions for the sodium phenoxide-sodium hypochlorite method for the determination of ammonia. C r o w t h e r A. B., L a r g e R. S.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 64—65 (англ.)

Уточнены условия определения NH_3 в воде по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 42831). Для определения NH_3 испытуемый р-р разбавляют до 10 *мл*, добавляют 4 *мл* реактива C_6H_5ONa, 3 *мл* р-ра NaClO, содержащего 0,9% активного Cl. Разбавляют до 25 *мл*, перемешивают и оставляют на 20 мин. при 18—20°. Фотометрируют в спеккер-фотометре в 2-*см* кювете с тепловым фильтром калорекс H503 и светофильтром Илфорд 607. Реагент C_6H_5ONa получают смешением 20 *мл* раствора, содержащего в 100 *мл* 27 *г* NaOH, с 20 *мл* р-ра, содержащего 62,5 *г* C_6H_5OH, 18,5 *мл* ацетона и до 100 *мл* денатурированного спирта. Контрольный опыт производят с 10 *мл* дистилл. воды. Б. Т.

61854. **Раздельное определение гидразина и аммиака в аммиачно-гидразиновых комплексных соединениях. Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Цицишвили Д. Л.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 2, 232—242; Тр. Ин-та химии АН Груз. ССР, 1956, 12, 101—117 (груз.)

При анализе аммиачно-гидразиновых смесей и комплексных соединений N_2H_4 определяют потенциометрич. титрованием р-ром $KMnO_4$. Р-ция протекает количественно с образованием N_2 и NH_3 при 50—55° в среде H_2SO_4. NH_3 определяют по Кьельдалю после предварительного окисления N_2H_4 до N_2 8—10-кратным избытком CuO или MnO_2 в кислой среде. Н. Ч.

61855. **Колориметрический метод количественного определения аммиака в мясе рыб. III. Быстрый метод. Ота, Осиро** (魚肉アンモニアの比色定量法. III. 迅速法について. 太田冬雄, 大城善太郎), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккаиси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, 19, № 12, 1150—1153 (япон.; рез. англ.)

61856. **Соображения об испытании чистоты закиси азота в отношении кислотности и щелочности газа. Ломбарди** (Considerazioni sul saggio di purezza del protossido di azoto relativamente all' acidita'ed alcalinita' del gas. Lombardi Mario), Boll. chim farmac., 1956, 95, № 1, 8—9 (итал.)

На основе рассмотрения методов исследования N_2O по различным фармакопеям показано, что наилучшим является метод Фармакопеи США, 14 изд. Б. А.

61857. **Определение кислорода в стали по методу Херти. Кирияма, Киси** (Herty法による高窒素鋼中酸素の定量について. 桐山靜男, 岸俊也), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 4, 436—440 (япон.; рез. англ.)

61858. **Объемное определение сульфата при помощи пальмитата натрия. Наката, Кусака** (パルミチン酸ナトリウムを用いる硫酸根の容量分析法. 中田久和, 日下讓), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 10, 621—623 (япон.; рез. англ.)

При определении SO_4^{2-} путем добавления избытка Ba^{2+} к р-ру, содержащему остаточные ионы Ba^{2+}, добавляют избыток пальмитата натрия. Осадок пальмитата бария выдерживают в спирт. среде, отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем C_6H_6 и остаточный пальмитат натрия определяют титрованием стандартным р-ром к-ты. Конечную точку титрования можно определять потенциометрич. методом с применением Sb-электрода или с 2,4- или 2,6-*м*-динитрофенолом в качестве индикатора. Описанный метод применим для определения 1—10 *мг* SO_4^{2-}. Т. Л.

61859. **Применение бензидина для определения сернокислых солей в подпочвенных водах. Чжу И.** (應用聯苯胺定量地下水中之硫酸鹽. 朱逸), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 2, 78—79 (кит.)

К 50—100 *мл* исследуемой воды прибавляют 40—50 *мл* р-ра бензидина (6,7 *г* чистого бензидина основания в 20 *мл* 6 н. HCl, разбавляют водой до 1 *л*), перемешивают 5 мин, через 15 мин. отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают, переносят осадок с фильтром в большой фарфоровый тигель, содержащий 50—80 *мл* дистилл. воды, нагревают до кипения; добавляют 1 *мл* спирта и 0,5 *мл* 1%-ного р-ра фенолфталеина и титруют 0,05 н. р-ром NaOH до неисчезающей красной окраски. Точность метода ±2%. Н. С.

61860. **Разделение щелочных солей политионовых кислот методом хроматографии на бумаге. Биги, Трабанелли** (Separazione mediante cromatografia su carta dei sali alcalini degli acidi politionici. Bighi C., Trabanelli G.), Boll. Scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, 13, № 4, 100—101 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 43543.

61861. **Технический анализ сульфаминовой кислоты. Октавец** (Analiza techniczna kwasu amidosulfonowego. Oktawiec M.), Prace inst. Min. wa hutn., 1956, 8, № 1, 43—47 (польск.; рез. русс., англ.)

Для определения NH_2SO_3H в технич. продукте и электролитич. ваннах исследуемую пробу подкисляют 2 н. H_2SO_4 (при наличии Pb отфильтровывают $PbSO_4$), помещают в спец. прибор (приведен рисунок), добавляют без доступа воздуха 1 *M* $NaNO_2$, перемешивают 2 часа, поглощают окислы азота при помощи р-ра, содержащего в 1 *л* 50 *г* $KMnO_4$ и 50 *г* NaOH и замеряют объем N_2. Погрешность ±1%. Установлено, что для определения SO_4^{2-} в NH_2SO_3H пригоден бензидиновый метод, а для определения NH_4^+ — обычные методы. Т. А.

61862. **Определение малых количеств сульфата восстановлением до сероводорода и титрованием солями ртути или кадмия с дитизоном в качестве индикатора. Арчер** (The determination of small amounts of sulphate by reduction to hydrogen sulphide and titration with mercuric or cadmium salts with dithizone as indicator. Archer E. E.), Analyst, 1956, 81, № 960, 181—182 (англ.)

Аликвотную часть р-ра (⩽0,2 *мл*) помещают в спец. колбу с обратным холодильником, добавляют 5 *мл* восстановительной смеси (100 *мл* HJ, уд. в. 1,7, 25 *мл* 50%-ной H_3PO_2, 100 *мл* конц. HCl и 50 *мл* HJ, уд. в. 1,9, кипятят 1,5 часа с обратным холодильником в токе N_2) и вводят в приемник 3 *мл* 1 н. NaOH и 3 *мл* ацетона. Пропускают ток N_2 (~15 *мл/мин*) и нагревают на водяной бане. При т-ре кипения бани добавляют в приемник несколько γ дитизона и 1 каплю 0,01 *M* р-ра на $(CH_3COO)_2Hg$ из бюретки. Появляющаяся ярко-красная окраска исчезает в момент выделения H_2S, нагрев продолжают еще 20 мин. Затем титруют р-р в приемнике в токе N_2 р-ром $(CH_3COO)_2Hg$ до неисчезающей красной окраски. Параллельно ведут контрольный опыт. Точность метода при определении 6—130 γ S удовлетворительная. Е. Р.

61863. **Определение сероводорода в сжиженных нефтяных газах. Тарамассо, Піччинини** (Determinazione dell'idrogeno solforato negli L. P. gas in fase liquida. Taramasso M., Piccinini A.), Riv. combust., 1955, 9, № 12, 933—939 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для определения H_2S в сжиженных нефтяных газах (I) в специально сконструированную бомбу из акрилатной пластмассы, емк. 200 *мл*, рассчитанную на давл. 12 *кг/см*^{3}, помещают 10 *мл* 2%-ного р-ра $Zn(CH_3COO)_2$, эвакуируют бомбу и вводят пробу I. Навеску определяют взвешиванием бомбы до и после наполнения. Встряхивают 10 мин. и удаляют I. Водн. слой, содержащий $Zn(CH_3COO)_2$, и образовавшиеся сульфиды переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*, смывают бомбу несколько раз водой, прибавляют 3 *мл* 2%-ного р-ра хлоргидрата диметил-*п*-фенилендиамина. Промывают бомбу 1%-ным р-ром HCl и сливают промывные воды в мерную колбу, куда прибавляют еще 10 *мл* разб. HCl (1 : 1) и 2 *мл* 2%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и доводят до метки. Выдерживают ~30 мин. в термостате при 25° и определяют оптич. плотность образовавшегося р-ра метиленовой сини при 670 и 745 *мμ*. Содержание H_2S определяют по калибровочной кривой. Б. А.

61864. **Полярографическое определение селена и теллура. Моримото, Судзуки** (ポーラログラフ法によるセレン, テルルの定量. 森本良雄, 鈴木福之輔), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 10, 544—547 (япон.; рез. англ.)

Для совместного полярографич. определения 10^{-3}—10^{-4} *M* Se и Te в качестве фона рекомендуется р-р, 1 *M*

по NH_4Cl, 0,5 н. по NH_4OH, содержащий 0,004—0,008% желатины. Для определения высоты волны Se в качестве фона можно применять р-р цитрата Li. Б. З.

61865. О хроматографическом разделении некоторых соединений селена. Б и г и, М а н т о в а н и (Sulla separazione cromatografica di alcuni composti del selenio. B i g h i C., M a n t o v a n i I.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 4, 102—103 (итал.)

Изучена возможность разделения H_2SeO_3, H_2SeO_4, $H_2SeS_2O_6$ и $Na_2SeS_4O_6$ и установлено, что эти соединения могут быть разделены хроматографией на бумаге ватман № 1 в восходящем потоке (24 часа) при $20 \pm 2°$. В качестве проявителя употребляли смесь пиридин-C_3H_7OH-H_2O (30 : 50 : 50). Для опрыскивания использованы р-р $SnCl_2$ и аммиачный р-р $AgNO_3$; при помощи $SnCl_2$ обнаружены H_2SeO_3 и H_2SeO_4, восстанавливающиеся до металлич. Se; при помощи аммиачного р-ра $AgNO_3$— серусодержащие соединения, присутствующие в р-ре $Na_2SeS_4O_6$, т. е. $Na_2S_4O_6$ и другие в-ва, образующиеся из $S_4O_6^{2-}$ по р-ции $2S_4O_6^{2-} = S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$. При хроматографировании чистых в-в значение R_f для H_2SeO_3, H_2SeO_4, $H_2SeS_2O_6$ и $Na_2SeS_4O_6$ составляют соответственно 0,53; 0,47; 0,66 и 0,74. При хроматографировании смеси селенополитионатов значение R_f для $H_2SeS_2O_6$ и $Na_2SeS_4O_6$ равны соответственно 0,68 и 0,75. Т. Л.

61866. Сравнительное изучение микрометодов определения фтора. Ф у н а с а к а, К а в а н э, К о д з и м а, И с и х а р а (微量弗素定量法の比較検討 . 舟阪渡，河根誠 ， 小島次雄，石原幸吉) ， 分析化學 ， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 10, 607—610 (япон.; рез. англ.)

Колориметрическое определение < 10 γ *мл* F^- в р-ре NaF осуществляли методами: 1) с $Fe(SCN)_3$; 2) с салицилатом Fe(3+); 3) с Th и ализарином; 4) с Zr и ализарином; 5) с Al и гематоксилином в присутствии и в отсутствие мешающих ионов. Для интервала конц-ий, в котором имеет место линейная зависимость между коэфф. пропускания и конц-ией, результаты интерпретированы статистич. методом (Youden W., J., Statistical methods for Chemists, 1951) и установлено, что при определении F^- методом 2 мешает CO_3^{2-}, а методами 1 и 3 — SO_4^{2-}. Для определения < 10 γ/*мл* F^- рекомендуется пользоваться методом 2, так как он требует меньшей затраты времени, применяемые реактивы устойчивы; результаты хорошо воспроизводимы. Методы 4 и 5 применимы для определения < 5 γ/*мл* F^-. Т. Л.

61867. К обнаружению хлора, брома, иода и роданида. В е й с (Zum Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Thiocyanat. W e i s z H e r b e r t), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1225—1229 (нем.; рез. англ., франц.)

J^-, Br^-, SCN^- и Cl^- качественно определяют без предварительного разделения следующими р-циями. 1. J^- окисляют парами конц. HNO_3 и прибавляют крахмал. 2. Br^- после окисления р-ром H_2O_2 дает красное окрашивание с флуоресцеином (J^- при этом окисляется до JO_3^-). 3. SCN^- открывают р-цией с $FeCl_3$ в присутствии $FeSO_4$ для устранения влияния J^-. 4. Cl^- открывают в виде AgCl, связывая J^-, Br^- и SCN^- — р-ром 8-оксихинолина в присутствии H_2O_2. Н. Ч.

61868. Анализ водных растворов тетрахлороидита калия. П а н к р а ц и о, В и т а л и (Analisi delle soluzioni acquiose di tetracloroiodito di potassio. P a n c r a z i o G., V i t a l i M.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 3, 186—188 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан метод анализа р-ров $KJCl_4$ (чистых или содержащих $KJCl_2$, KJO_3, HCl, KCl в отдельности или в смеси), включающий три косвенных определения. Первое определение основано на обработке при помощи KJ и $S_2O_3^{2-}$, что позволяет, в частности, оценить антиокислительные свойства р-ра; для второго используют продукты гидролиза, получаемые обработкой $NaHCO_3$; третье служит для определения K^+. М. П.

61869. О количественном и качественном определении хлорита. К о н о п и к, В е р н е р (Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Chlorit. K o n o p i k N., W e r n e r E.), Österr. Chem.-Ztg., 1956, **57**, № 3—4, 49—50 (нем.)

Хлориты открывают в щел. р-ре (pH∼14) в присутствии хлоридов, хлоратов или перхлоратов по характерному ходу полярографич. волны на Hg-капельном электроде. Полярографируемый р-р не должен содержать $> 1{,}5$ *г-экв/л* солей одновалентных катионов. Колич. полярографич. определение хлоритов основано на измерении высоты волны, образующейся при полярографировании нейтр. р-ров, нейтрализованных по феноловому красному и содержащих 0,5—1,0 *моль/л* $MgCl_2$. При конц-ии хлорита 0,09—12,3 *ммоля/л* ур-ние Ильковича выполняется. Н. П.

61870. Спекание щелочных горных пород в фарфоровых неглазурованных тиглях. О с т а п е н к о В. Е., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 284—286

Для определения щелочей в различных горных породах методом спекания с NH_4Cl и $CaCO_3$ предложено употреблять фарфоровые неглазурованные тигли. Тигли кипятили 1 час в воде, в HCl (уд. в. 1,08), снова в воде и сушили до постоянного веса. Относительная погрешность за счет изменения в весе тигля составляет 0,01%. Прокладки из $CaCO_3$ не нужны. Кол-во NH_4Cl для спекания составляет 25—50% от веса анализируемой породы. В. К.

61871. Быстрый метод анализа известняка и доломита. Ф а р к а ш (Mészkő és dolomit gyorselemzése. F a r k a s J ó z s e f), Kohász. lapok, 1956, **11**, № 1, 11—13 (венг.; рез. нем.)

Содержание CaO и MgO в известняках и доломитах определяют титрованием комплексоном III. Железо определяют фотометрированием салицилата при pH 2,5. Н. П.

61872. Быстрые методы определения SiO_2, CaO, MnO и общего Fe в мартеновских шлаках. В и л ь к (Szybkie metody oznaczania SiO_2, CaO, MnO i Fe całkowitego w żużlu martenowskim. W i l k P.), Hutnik (Polska), 1956, **23**, № 1, Biul. Inform. IMH, 1—2 (польск.)

Для определения SiO_2 0,25 *г* измельченного шлака растворяют в 30 *мл* горячей смеси (1 : 1) разб. HCl (1 : 1) и HNO_3 (1 : 1), насыщ. KCl, при 18—20° добавляют 20 *мл* насыщ. р-ра Na_2F_2, перемешивают 1—2 мин., фильтруют, осадок промывают 10 порциями насыщ. р-ра KCl, кипятят с 100 *мл* воды, титруют по фенолфталеину р-ром NaOH; продолжительность определения 15 мин., погрешность 0,2%. Для определения CaO взвесь 0,2 *г* шлака в малом кол-ве воды нагревают с 30 *мл* HCl (1 : 1), добавляют 30 *мл* кипящего насыщ. р-ра $(COONH_4)_2$, нейтрализуют р-ром NH_4OH (1 : 1) по метиловому оранжевому, кипятят 1—2 мин., осадок отфильтровывают, переносят в горячую смесь 100 *мл* воды и 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 5), титруют 0,1 н. $KMnO_4$; продолжительность определения 20 мин., погрешность 0,5%. Для определения MnO взвесь 0,25 *г* пробы в 2—3 каплях воды растворяют при нагревании в смеси 20 *мл* HCl (1 : 1) и 8—10 капель HNO_3 (уд. в. 1,4), выливают в 400 *мл* горячей воды, добавляют взвесь ZnO (50 *г* ZnO в 500 *мл* воды) до появления осадка, кипятят, титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$; продолжительность анализа 15—20 мин., погрешность 0,3%. Для определения об-

щего Fe взвесь 0,25 *г* пробы в 1 *мл* воды нагревают 1—2 мин. с 20 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 2—3 каплями H_2F_2 (или 0,25 *г* Na_2F_2), добавляют 0,15 *г* $KClO_3$, кипятят 4—5 мин., восстанавливают Fe^{3+} р-ром $SnCl_2$ (50 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* HCl (уд. в. 1,19) разбавляют до 1 *л*), быстро охлаждают, добавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра $HgCl_2$, выливают в смесь 400 *мл* воды и 25 *мл* р-ра Рейнгардта, содержащую несколько капель р-ра $KMnO_4$, титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$; продолжительность определения 20 мин., погрешность 0,3%. Т. А.

61873. **Практические указания о применении дитизона при геохимическом изучении Cu, Pb, Zn. Едваб** ((Remarques pratiques sur la prospection géochimique de Cu-Zn-Pb par la dithizone. Jedwab J.), Bull. Soc. belge géol., 1955, **64**, № 2, 335—338 (франц.)

Автор рекомендует определять Cu, Pb и Zn в водах и почвах дитизоном. При применении $CHCl_3$ в качестве р-рителя Fe^{2+} не мешает определениям в водах. Для анализов почв при большем содержании Fe^{2+} добавляют лимоннокислый аммоний. М. Я.

61874. **Влияние мышьяка при определении различных элементов в железе и стали. III. Изучение определения титана и молибдена. Гото, Ватанабэ** (鐵鋼中の各種元素の定量におよぼす砒素の影響．第 3 報．鐵鋼中のチタンおよびモリブデンの定量．後藤秀弘，渡邊四郎），日本金屬學會誌，Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1955, **19**, № 1, 12—14 (япон.; рез. англ.)

Настоящее исследование выполнено с целью изучения влияния As при определении Ti и Mo в железе и стали. Для определения Ti применялись следующие методы: 1) объемный, с использованием жидкой Zn-амальгамы и стандартного р-ра $Fe_2(SO_4)_3$; 2) тот же метод после выделения Ti в форме фосфата; 3) весовое определение в форме TiO_2. При объемном определении Ti без его выделения в присутствии 0,15% As результаты завышены на ~0,03%. Таким образом, необходимо удаление As с помощью р-ра Br_2 в среде HCl. При весовом и объемном определениях после выделения Ti при помощи $Na_2S_2O_3$ или $(NH_4)_3PO_4$ As не мешал. Определение Mo производили как объемным методом после его выделения при помощи NaOH, так и весовым путем с α-бензоиноксимом. Установлено, что при объемном методе анализа необходимо удалять As в форме $AsBr_3$, так как в присутствии 0,16% As результаты определения Mo завышены на 0,03%. При весовом методе присутствие As не влияет на результаты анализа. Л. Х.

61875. **Применение спектрографического анализа с фотоэлектрической записью при производстве алюминия. Орсаг** (L'emploi de l'analyse spectrographique à lecture directe dans l'industrie de l'aluminium. Orsag J.), Spectrochim acta, 1953, **6**, № 1, 80—84; Congr. internat. aluminium, 1954, 1, juin, 209—215 (франц.; рез. англ.)

Анализ ведут на спектрографе Жобина и Ивена с двумя электронными умножителями типа Лаллеманда. Один из умножителей ставится на линию Al, другой может перемещаться вдоль спектра и устанавливаться на любой линии примеси. Эталоны имеют форму дисков диам. 55 *мм* и толщиной 4 *мм*. В качестве 2-го электрода используется графит или рафинированный Al. Спектр возбуждают искровым генератором емк. 9000 *см* и индуктивностью 320 *см*. При анализе рафинированного алюминия источником возбуждения является низковольтная искра. Наиболее интенсивный спектр получен при емк. в 48 *μф* и сопротивлении 15 *ом*. Стабильность излучения достаточна в течение 100 сек., необходимых для регистрации линий Fe, Si и Cu. И. Б.

61876. **Спектральный анализ номинально чистого свинца.**— (Spectrographic analysis of nominally pure lead.—), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 4, 205—213 (англ.)

Испытаны различные режимы разряда низковольтной и высоковольтной искр для определения в свинце малых конц-ий Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ni, Ag, Te, Tl, Sn, Zn в интервале 0,0005—0,005%. Не обнаружено явного преимущества какого-либо вида разряда, хотя чувствительность обнаружения отдельных элементов изменяется при разных режимах в широких пределах. Спектры фотографируют на среднем кварцевом спектрографе при ширине щели 0,02 или 0,025 *мм*. Время экспозиции для разных источников возбуждения изменялось от 10 до 180 сек. Образцы для анализа затачивают на плоскость и применяют противоэлектрод из графита или оба электрода делают из анализируемого материала, затачивая их на конус. Разрядный промежуток 4 *мм*. Приведены аналитич. пары линий. Воспроизводимость анализа для больших конц-ий ~10%. При низких конц-иях ошибка возрастает до 20%. Для изготовления эталонов чистый Pb плавят в электрич. муфеле над восстановительным пламенем, добавляют при 520—550° примеси, перемешивают и разливают в формы. Полученные бруски прокатывают в стержни диам. 9 *мм*. Б. Л.

61877. **Отделение цементита от карбида титана. Попова Н. М., Рыбина М. Ф.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 274—275

Образец после электролиза промывают, счищают осадок карбидов в стакан с 15 *мл* спирта, декантируют, выдерживают 10—15 час. при 20° под смесью 25 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 5 *мл* 1%-ного р-ра NaF, фильтруют и осадок промывают 200 *мл* горячей воды. Затем в осадке определяют Fe и Ti, а р-р упаривают с H_2SO_4 и определяют Ti. Результаты относят к навеске стали. Предложенный способ применим к отпущенным в течение часа сталям с содержанием С 0,1—0,5%, Ti 0,3—0,4%. Варьированием т-р отпуска выявлены кинетика карбидообразования и состав карбидов. В. К.

61878. **Спектрографическое определение железа, титана и сурьмы в стекле. Уорд, Иннес** (Spectrographic estimation of iron, titanium and antimony in glass. Ward W., Innes D. D.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 188, T156—T161 (англ.)

0,05 *г* смеси угольного порошка с внутренними стандартами (92,5% угольного порошка 5% Bi_2O_3 и 2,5% CoO) истирают 5 мин. в ступке с двойным кол-вом порошка стекла. Смесью набивают угольный электрод с отверстием диам. 2,4 *мм*, высотой 4 *мм*, наружным диам. 4 *мм*. Пробу сжигают в дуге постоянного тока. Уголь с пробой служит катодом. Сила тока 10 *а*, экспозиция 3,5 мин. (полное выгорание пробы). Спектры фотографируют на большом спектрографе Хильгера с помощью вращающегося 6-ступенчатого сектора. Ширина щели 0,015 *мм*. Аналитич. пары линий: Fe 3021,07— Co 3013,6; Ti 3242,0—Co 3237,0; Sb 2598,1 — Bi 2527, 9. Градуировочный график строят в координатах: расстояние между кривыми почернения (в *мм*) — lg %-ного содержания элемента. Графики весьма устойчивы, но рекомендуется периодически контролировать их положение. Эталонами служат 7 образцов стекол, охватывающих конц-ии: 0,08—0.8% TiO_2; 0,04—0,8% Sb_2O_3 и 0,01—0,1% Fe_2O_3. При определении Sb_2O_3 показана возможность анализа по синтетич. эталонам на основе стекла с добавками Sb_2O_3. Воспроизводимость анализа оценена путем 40-кратного анализа одной пробы стекла, проведенного в течение 3 недель без корректировки градуировочных графиков. Квадратичные отклонения от среднего для Sb_2O_3 5,6%, TiO_2 3,4%; Fe_2O_3 3,3%. Е. Г.

61879. **Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование свободной кислоты и кислоты, выделяющейся из соли никеля при гидролизе при высокой**

температуре. Гута, Ксандр, Гейтманек (Potenciometrická a konduktometricka titrace kyselin volnych a hydrolysou odštěpenych z nikelnatych soli za vyšších teplot. Čuta František, Ksandr Zbyněk, Hejtmánek Miloš), Chem. listy, 1954, 48, № 9, 1341—1345 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 2, 381—386 (рус.; рез. нем.)

При низких т-рах свободную к-ту титруют в присутствии соли Ni потенциометрич. или кондуктометрич. методом. При титровании $Ni(ClO_4)_2$ и $Ni(NO_3)_2$ р-ром NaOH вся к-та, выделяющаяся вследствие гидролиза, может быть определена при 90°. При работе с $NiCl_2$ и $NiSO_4$ титрованием NaOH можно соответственно определить 99% и 97% в-ва при т-рах <50°. Гидролиз происходит не полностью. Заниженные результаты объясняются образованием слегка растворимых основных солей.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 780. M. Hudlicky.

61880. **Определение свободной кислоты в солях тория. Золотухин В. К.**, Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, 34, 138—140

Свободную к-ту в р-рах солей Th нельзя определить прямым титрованием щелочью вследствие низкого pH осаждения основных солей Th и $Th(OH)_4$. Th^{4+} связывают KF или NaF (4-кратный избыток) или 1 н. р-ром оксалата K или Na (10-кратный избыток) и титруют свободную к-ту 0,1 н. NaOH по феноловому красному или фенолфталеину. Основные соли Th открывают на основе р-ции их с фторидами или оксалатами щел. металлов, причем образуется щелочь, которую обнаруживают соответствующими индикаторами. М. П.

61881. **Улучшенная система отбора проб воды для физико-химического анализа. Малача** (Un sistem ameliorat de luarea probelor de apă pentru analize fizico-chimice. Malacea Ion), Bul. Inst. cercetări piscic., 1953, 12, № 4, 75—77 (рум.)

Описан прибор для одновременного отбора нескольких проб воды для физ.-хим. анализа. А. А.

61882. **Изучение условий проведения контрольного определения сернохромовой смеси в методе бихроматной окисляемости. Николаева Е. А.**, Гидрохим. материалы, 1955, 25, 242—246

Изучены условия проведения контрольного определения титра сернохромовой смеси в методе бихроматной окисляемости при определении органич. в-ва в природных водах. Установлено, что контрольное определение необходимо проводить в условиях аналогичных при обработке проб, т. е. при предварительном нагревании. Отмечено, что метод бихроматной окисляемости по Тюрину имеет преимущества перед методом Лимнологической станции. Он позволяет полностью окислить безазотистые органич. в-ва. А. Ф.

61883. **Об открытии и определении элементов, содержащихся в воде, применяемой при размотке коконов, с помощью спектрофотометрического анализа. Йосида, Хасэгава** (製糸用水中に於ける無機元素の分光分析による検出並びに定量法について, 吉田徳太郎, 長谷山利和), 日本蠶糸學雑誌, Нихон сансигаку дзасси, J. Sericult. Sci. Japan, 1955, 24, № 5-6, 406—412 (япон.; рез. англ.)

Для открытия и определения Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na и Cr в водах, применяемых при размотке коконов, авторы считают наиболее пригодным спектрофотометрич. способ и описывают условия фотографирования спектров. Кроме того, в работе описан способ получения калибровочных кривых. Н. П.

61884. **Определение адсорбированной влаги в уране и окиси урана. Хиббитс, Зуккер** (Determination of adsorbed moisture on uranium and uranium oxide. Hibbits James O., Zucker Donald), Analyt. Chem., 1954, 26, № 6, 1093—1095 (англ.)

Метод определения влаги в газах по К. Фишеру (Roman W., Hirst A., Analyst, 1951, 76, 10) модифицирован для определения адсорбированной влаги в уране и окиси урана. Образец (~2 *г*) помещают в кварцевую трубку, нагревают, пары воды поглощают в специально сконструированной ячейке для титрования и титруют методом заторможенной конечной точки. Для стандартизации реактива К. Фишера употребляют тартрат натрия. В ячейку вводят ~10 *мл* р-ра CH_3OH и пропускают N_2 (~15—30 *мл/мин*). Р-р титруют реактивом К. Фишера, пропускают ~1 час N_2 и при скорости подачи H_2 ~60—70 *мл/мин* вводят в кварцевую трубку лодочку с ~0,5 *г* $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$; т-ру печи устанавливают равной 140°; пропускают 30 мин. N_2 со скоростью ~15—30 *мл/мин* и титруют р-р в ячейке. Образец тартрата охлаждают, взвешивают. Определение влаги в уране и окиси урана ведут в тех же условиях; кол-во адсорбированной влаги составляет ~0,02%. Т. Л.

61885 Д. **Колориметрическое определение магния при помощи 2-нафтол-3-(2,4-диметил)-карбоксанилид-1-*азо*-(2-фенол-5-сульфокислоты). Манн** (Colorimetric determination of magnesium with 2-naphthol-3-(2,4-dimethyl)-carboxanilide-1-azo-(2-phenol-5-sulfonic acid). Mann Charles Kenneth.— Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1717—1718 (англ.)

61886 Д. **Фотоколориметрический метод определения родия в присутствии платины. Александров В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

См. также: Технич. анализы 62240—62242, 62246, 62262, 63509. Др. вопр. 60986, 61042, 61344, 62507

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

61887. **Применение аргентометрической потенциометрии реперных потенциалов в элементарном органическом микроанализе. I. Общие вопросы; определение хлора, брома или иода. Леви** (Applications de l'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés à la microanalyse élémentaire organique. I. Généralités, chlore, brome ou iode. Levy Roger), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 497—507 (франц.)

Метод определения хлора, брома или иода в органич. соединениях состоит в сплавлении анализируемого в-ва со смесью $Na_2O_2 + KNO_3 + C_{12}H_{22}O_{11}$, растворении плава в воде, разрушении избытка H_2O_2, нейтр-ции полученного р-ра серной к-той по метиловому оранжевому и его титровании р-ром $AgNO_3$ (I) до достижения величины э. д. с. цепи Ag-электрод — каломельный электрод характерной для эквивалентной точки ($E_{(экв.)}$). При определении иода иодаты, образовавшиеся при сплавлении, действием сульфата гидразина при т-ре кипящей водяной бани предварительно переводят в иодиды. Титрованию любого галогена должно предшествовать определение величины $E_{(экв.)}$, способ которого подробно описан для случая хлоридов. Для такого определения берут 50—60 *мл* р-ра, содержащего такое же кол-во Na_2SO_4 и H_2SO_4, как и анализируемый р-р, вводят точно определенное кол-во Cl^-, эквивалентное ~10 *мл* 0,01 н. р-ра I, и при энергичном помешивании медленно приливают титрующий р-р I. Незадолго до достижения эквивалентной точки р-р разбавляют до 80 *мл* (стандартный объем!), дотитровывают р-ром I и измеряют потенциометрич. методом $E_{(экв.)}$. Соответственно найденной величине $E_{(экв.)}$ юсти-

руют потенциометр и титруют анализируемый р-р. При титровании на холоду для хлоридов, бромидов и иодидов значения E(экв.) найдены соответственно равными 266±1; 197±3 и 160—190 *мв*. В последнем случае величина E(экв) более чем на 80 *мв* превосходит расчетное значение. При повышении т-ры опытные значения E(экв.) значительно приближаются к теоретич.; поэтому иодиды рекомендуется титровать при 70—90°. Средняя абс. погрешность определения: Cl 0,15%, Br и J 0,10%. Н. П.

61888. Определение углерода, водорода и азота методом сожжения в запаянной трубке. Кирстен (Sealed-tube combustion for determination of carbon, hydrogen, and nitrogen. Kirsten Wolfgang), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1097 (англ.)

Органические в-ва сжигают в запаянной кварцевой трубке в атмосфере чистого O_2 в присутствии металлич. Cu; при сожжении образуются газообразные H_2O, CO_2 и N_2. Газы могут быть исследованы методом с мечеными атомами в масс-спектрометре или при помощи счетчика или определены с помощью прибора спец. конструкции, в котором, пользуясь измерительной бюреткой и уравнительной склянкой с Hg, измеряют сначала при давл. 10—30 *мм* рт. ст. кол-во $H_2O + CO_2 + N_2$, затем при атмосферном давлении кол-во $N_2 + CO_2$ и, наконец, после поглощения CO_2 р-ром KOH кол-во N_2. При употреблении навесок 0,1—0,2 *мг* (длина запаянной трубки 120 *мм*, внутренний диам. 3 *мм*) метод несколько уступает по точности методу Прегля, при котором пользуются навеской ~5 *мг*. Т. Л.

61889. Определение азота по методу Кирстена. Кларк, Дандо (Determination of nitrogen by the method of Kirsten. Clark S. J., Dando B.), Mikrochim. acta, 1955, № 5—6, 1012—1015 (англ.; рез. нем., франц.)

Описаны изменения в технике определения N по методу Кирстена (Kirsten W., Mikrochemie, 1952, 40, 121), упрощающие анализ без уменьшения его точности. А. З.

61890. Использование пятиокиси ванадия и хлоргидрата 4-амино-4'-хлордифенила при определении общего содержания серы в резине методом сожжения. Боминигер (The use of vanadium pentoxide and 4-amino-4'-chlorodiphenyl hydrochloride in the combustion method for the determination of total sulphur in rubber. Bauminger B. B.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 12—15 (англ.)

Метод определения S в органич. и неорганич. продуктах и синтетич. эластомерах основан на сожжении испытуемого в-ва (10—15 *мг*) в кварцевой трубке без насадки при 1000°. Помехи за счет карбонатов щел. и щел.-зем. металлов устраняют предварительной обработкой пробы 1 *г* смеси катализаторов (4 ч. V_2O_5 и 1 ч. ZnO). Влияние Cl и N исключают при осаждении сульфата хлоргидратом 4-амино-4'-хлордифенила. Отфильтрованный и промытый насыщ. р-ром сульфата амина осадок титруют стандартной щелочью. Сожжение продолжается 30 мин. Погрешность ±1%. Б. Т.

61891. Определение молекулярного веса *м*-полифенилов на основании измерения их светопоглощения. Сильверман, Хаук (Determination of molecular weight of the *m*-polyphenyls by measuring their absorbance. Silverman Louis, Houk William), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1956—1957 (англ.)

При λ(макс.) поглощение *м*-полифенилов (I) снижается в линейной зависимости от увеличения мол. веса I. Для построения калибровочной кривой (в координатах lg мол. веса — оптич. плотность) пользуются р-рами известных I в $CHCl_3$ с конц-ией 0,4 *мг* в 25 *мл*; фотометрируют в области 250—260 *мμ*. Коэфф. погашения I изменяются с конц-ией I. Т. Л.

61892. Быстрое нефелометрическое определение ацетилена в жидком кислороде с помощью ацетилида серебра. Камморн, Баба (アセチレン銀比濁法による液體酸素中のアセチレン迅速定量法の研究. 神森大彦, 馬場安夫), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. sec., 1955, 58, № 7, 538—540 (япон.)

Предложен метод определения 0,02—0,12 *мг/л* C_2H_2 в жидком кислороде. Навеску жидкого кислорода (100 *мл*) выпаривают в колбе до 20 *мл*, помещают колбу в сосуд Дьюара, пропускают в течение 3—5 мин. воздух (50 *мл/мин*) для вытеснения газов, в том числе C_2H_2, в приемник с 100 *мл* поглотительной жидкости, содержащей 4 *г* $AgNO_3$ и ~3,5 *мл* конц. NH_4OH, нагревают содержимое приемника 5 мин. на водяной бане для осаждения Ag_2C_2 и определяют степень помутнения фотоэлектрич. нефелометром. Результаты удовлетворительно совпадают с полученными по методу Илосвэй (Ilosvay L., Ber., 1899, 32, 1899). Продолжительность определения 1 час. Изучен также колориметрич. метод определения C_2H_2 по интенсивности окраски $Cu_4[Fe(CN)_6]$, полученного при р-ции $K_4[Fe(CN)_6]$ с Cu_2C_2; продолжительность такого анализа ~2 час.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15633. Katsuya Inouye.

61893. Быстрый метод определения паров окиси этилена с помощью индикаторной колонки. Китагава, Кобаяси (検知管による酸化エチレン蒸氣の迅速定量法. 北川徹三, 小林義隆), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 514—517 (япон.)

Индикаторная колонка для определения окиси этилена (I) представляет собой стеклянную трубку (диам. 2 *мм*), наполненную зернами силикагеля (0,2 *г*), на которых адсорбирован $K_2Cr_2O_7$ (нанесенный в форме р-ра, подкисленного H_2SO_4, и высушенный). Калибровочные кривые для определения I получают измерением: 1) измерения длины окрашенной зоны колонки (окраска от оранжево-желтой до темной желто-зеленой) после пропускания 100 *мл* газа со скоростью 1 *мл/сек* или 2) объема газа, необходимого для изменения окраски слоя (определенной длины) индикаторной колонки. При первом методе температурный коэфф. определяют по приведенной кривой. Область конц-ий, в которой содержание I измеряют с погрешностью ±5% по первому методу, составляет ⩽4%, по второму 0,003—0,5%. Одновременное присутствие спиртов, альдегидов, этилового эфира, SO_2, H_2S, ацетона, C_4H_6, анилина, нефти, CS_2, NO и HCl мешает.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15634. Katsuya Inouye.

61894. Разделение альдегидов реакцией с бензолсульфогидроксамовой кислотой методом хроматографии на бумаге. Штрук (Papierchromatographische Trennung von Aldehyden mittels ihrer Reaktion mit Benzsulfhydroxamsäure. Struck Hansjürgen), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1277—1282 (нем.; рез. англ., франц.)

Для разделения и обнаружения муравьиного (I), уксусного (II), кротонового (III), бензойного (IV), салицилового (V), коричного (VI), анисового (VII), *о*-фталевого (VIII) альдегидов и фурфурола (IX) используется р-ция с бензолсульфогидроксамовой к-той (X). Образующиеся гидроксамовые к-ты хроматографируют на бумаге восходящим методом 18 час., применяя р-ритель C_4H_9OH — лед CH_3COOH — H_2O (4 : 1 : 5), и идентифицируют 2%-ным р-ром $FeCl_3$. Навеску (0,5 *г*) в 25 *мл* CH_3OH смешивают с эквимолекулярным кол-вом X; к 10 *мл* смеси добавляют 0,5 *мл* 2 н. NaOH и хроматографируют через 15 мин. Предельные конц-ии I—VII и IX соответственно: 20; 50; 80, 50; 50; 100, 50; 50 γ.

Значения R_f для I—IX: 0,42; 0,52; 0,66; 0,80; 0,95; 0,88; 0,80; 0,72, 0,70. Для хроматографич. определения I в виде гексаметилентетрамина применяют р-ритель C_4H_9OH — конц. NH_4OH—H_2O (4 : 1 : 5), опрыскивают — 2 н. CH_3COOH с анилинфталатом; R_f 0,25, предельная конц-ия 3γ. Н. Ч.

61895. **Спектрофотометрия винилацетата в ультрафиолетовой области. II. Определение ацетона и дивинилацетилена в винилацетате. Капитани, Милани, Пеккатори** (Spettrofotometria dell'acetato di vinile nell'ultravioletto. II. Determinazione di acetone e di divinilacetilene nell'acetato di vinile. Capitani C., Milani E., Peccatori E.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 2, 102—108 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Изучено влияние примесей CH_3COOH, этилидендиацетата, моновинилацетилена, ацетона (**I**) и дивинилацетилена (**II**) на описанное ранее (сообщение I, РЖХим, 1955, 43321) спектрофотометрич. определение винилацетата (**III**). Первые три соединения поглощают в области поглощения **III**. **I** и **II** сильно поглощают в этой области. Приведены кривые светопоглощения р-ров **I** и **II** в **III** как по отдельности, так и при совместном присутствии, с помощью которых можно производить спектрофотометрич. определение их **I** и **II** на основе измерений оптич. плотности в интервале 250—330 *мμ* путем сравнения с калибровочными кривыми. Б. А.

61896. **Определение муравьиной, уксусной, пропионовой кислот в их нейтральных и основных медных солях, чистых или в растворе. Готье** (Dosage des acides formique, acétique, propionique, dans leurs sels neutres et basiques de cuivre, purs ou en solution. Gauthier Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 657—660 (франц.)

При исследовании формиата, ацетата и пропионата Cu возникла необходимость определения к-т R—COOH или иона R—COO⁻, содержащихся в соли, в бинарной смеси (вода-соль) или в тройной смеси (вода-кислота-соль). Проверен метод определения CH_3COOH путем ее вытеснения H_3PO_4 (Sandved K. J Chem. Soc., 1927, 2967) с последующей отгонкой CH_3COOH при кипячении в титрованный р-р щелочи в присутствии фенолфталеина или его смеси с бромтимоловым голубым; этот метод применим также для определения пропионовой к-ты и, с некоторыми изменениями, муравьиной. $HCOO^-$ при нагревании восстанавливает Cu^{2+}, поэтому последний предварительно осаждают, добавляя избыток щелочи к нейтр. или кислому р-ру формиата или к основной соли, находящейся в форме суспензии в воде. Осадок отфильтровывают, к р-ру добавляют избыток H_3PO_4 и далее ведут анализ, как при определении CH_3COOH. Д. К.

61897. **Непосредственное фотометрирование на бумаге продуктов цветных реакций сахаров. Вонлих** (Direkte Protometrierung von Zucker-Farbreaktionen auf Papier. Wohnlich Hans), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 1, 2—7 (нем.)

Описан метод, позволяющий с помощью ступенчатого фотометра Цейсса быстро фотометрировать продукты цветных р-ций и измерять интенсивность их окраски на бумажных хроматограммах. Опыты производили с сахаром, вступающим в цветную р-цию с хлоридом трифенилтетразолия, бензидином или фосфорномолибденовой к-той, с появлением, соответственно, красной, коричневой и синей окраски. При опытах на бумагу Шлейхер-Шюлль № 2040*а* наносили по 0,02 *мл* р-ров сахаров различной конц-ии, и проявленные хроматограммы опрыскивали указанными реактивами. Хроматограммы высушивают в токе сухого воздуха или просто на воздухе при 18—20° до максим. величины пятна, площадь которого планиметрировали. Интервал применимости закона Бера тем шире, чем меньше длина световой волны, соответствующей окраске пятна. Б. Т.

61898. **Метод с применением забуференных трехзамещенным фосфатом натрия реагентов для определения полумикроколичеств восстанавливающих сахаров. Кобаяси, Табути** (第三燐酸曹達を用いる半微量糖定量法. 小林達吉, 田淵武士), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 3, 171—174 (япон.; рез. англ.)

61899. **Определение мочевины путем окислительного титрования. Бичкеи** (A karbamid gyors meghatározása oxidációs titrálással. Bitskei József), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 71—72 (венг.; рез. нем.)

В присутствии Br^-, в слабощел. р-ре, $CO(NH_2)_2$ окисляется NaClO с достаточной скоростью; окисление Br^-, вызывающее расход дополнительного кол-ва NaClO, происходит значительно медленнее. Разработан быстрый метод определения $CO(NH_2)_2$, основанный на р-циях: $3ClO^- + 3Br^- = 3BrO^- + 3Cl^-$; $3BrO^- + CO(NH_2)_2 = 3Br^- + 2H_2O + CO_2 + N_2$; $3ClO^- + CO(NH_2)_2 = 3Cl^- + 2H_2O + CO_2 + N_2$. К р-ру $CO(NH_2)_2$ прибавляют 2,5—3 *г* H_3BO_3 и 0,1—0,2 *г* KBr, нагревают до 50—60° и, не охлаждая, добавляют избыток 0,1 н. р-ра NaClO. После 2-мин. выдержки на водяной бане добавляют ~10 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и эквивалентное добавленному кол-ву р-ра NaClO кол-во 0,1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$. Охлаждают, добавляют 1 каплю 1%-ного спирт. р-ра бразилина и 1 каплю 5%-ного р-ра KJ и медленно титруют 0,1 н. р-ром NaClO до перехода окраски р-ра из красной в зеленую. Погрешность определения 1—2%. Т. Л.

61900. **О силиконах. XX. Определение и испытание чистоты галоидных кремнийорганических соединений. Калерт, Клаусс** (Über Silikone. XX. Gehaltsbestimmung und Reinheitsprüfung organischer Siliziumhalogenide. Kahlert M., Clauss H.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 1, 14—17 (нем.)

При производстве метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, исходных материалов для получения силиконов, необходимая степень точности аналитич. контроля 1%. Объем проб должен быть невелик (1—2 *мл*). При проведении испытаний избегают вредного действия на образцы влаги воздуха. Наиболее приемлемыми методами контроля являются определение гидролизуемого хлора и определение плотности. Последнюю рекомендуется определять методом (Krutzsch J., Klin. Wschr., 1943, **22**, 469), основанным на сравнении высот столбиков испытуемой и контрольной жидкостей в сообщающихся трубках. В качестве контрольной жидкости обычно применяют CCl_4. Погрешность определения составляет 0,1%. Расчет ведут по номограмме, построенной по ур-нию $d_x = l_r d_r / l_x$, где d_r и d_x — плотности контрольной испытуемой жидкостей, а l_r и l_x — высота столбиков. Часть XIX см. РЖХим, 1956, 62889. Б. М.

61901. **Колориметрический метод определения менадиона. Герловская, Блитек** (Kolorymetryczna metoda oznaczania menadionu. Gierłowska J., Blitek D.), Acta Polon. pharmac., 1955, **11**, Dodatek: Pam. II Ogolnopolskiego Zjazdu nauk. Polsk. Towarz. Farmac. Łodzi, 126—127 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан колориметрич. метод определения менадиона (2-метил-1,4-нафтохинон) (**I**) и его производных в лекарствах. К пробе, содержащей 0,03—1 *мг* **I**, прибавляют 2 *мл* конц. HCl, нагревают 40 мин. при 80° и фотометрируют при 510 *мμ*. A. Hulanicki

61902. Фотометрический метод определения малых количеств тиофена в бензоле. Кольшек, Перпар, Раушль (Eine photometrische methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Thiophen im Benzol. Kolsek J., Perpar M., Rauschl A.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 5, 321—325 (нем.)

Метод основан на образовании окрашенного продукта присоединения тиофена (**I**) к *n*-диметиламинобензальдегиду (**II**). Не только интенсивность, но и оттенок образующейся окраски зависит от конц-ии **I** в бензоле (**III**). Однако разбавлением водн. слоя, образовавшегося после расслаивания **III** и реактива (**IV**), достигается постоянство оттенка для определенного интервала конц-ий **I** в **III**. Добавки к **IV** окислителей, напр. $FeCl_3$, увеличивают интенсивность окраски. **IV** готовят растворением 0,1 *г* **II** в 72 *мл* конц. H_2SO_4 + 28 *мл* воды и добавлением к смеси 0,19 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3$. Если содержание **I** в анализируемом **III** превышает 0,4 *мг/мл*, пробу сначала разбавляют чистым **III**, отбирают 3 *мл* р-ра, приливают 4 *мл* **IV**, энергично взбалтывают 10 мин., добавляют 10 *мл* воды и через 5 мин. разделяют фазы, а через 20 мин. колориметрируют с зеленым фильтром VG-9 или измеряют оптич. плотность на спектрофотометре ($\lambda_{макс}$ = 552 *мμ*). Предлагаемый метод удобнее и точнее изатинового метода определения. С его помощью можно надежно определить 0,001% **I**. Однако метод не пригоден для определения **I** в сыром **III**. В этом случае для определения **I** пользуются весовым методом. Н. П.

61903. Фотометрическое определение 2,4-диамино-5-фенилтиазола. Лундгрен (Photometric determination of 2 : 4-diamino-5-phenylthiazole. Lundgren Per), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 3, 185—190 (англ.)

Метод определения 2,4-диамино-5-фенилтиазола (**I**) основан на осаждении в форме рейнеката (**II**) и последующем спектрофотометрировании растворов **II** в ацетоне (**III**). 2-Амино-4-окси-5-фенилтиазол (продукт гидролиза **I**) не образует нерастворимого рейнеката и потому не мешает определению. **II** осаждается в виде красного тонкозернистого осадка, который после высушивания в вакууме над P_2O_5 имеет состав $C_{13}H_{20}N_{10}S_5Cr$ и плавится при 163—165°. **II** плохо растворим в воде (1 ч. **II** в 3000 ч. воды при 0°), но хорошо растворим в **III**. Красный р-р **II** в **III** имеет максимум поглощения при 525 *мμ*. Для определения 15—30 *мг* хлоргидрата или бромгидрата **I** к 2—15 *мл* анализируемого р-ра, охлажденного на ледяной бане, добавляют 5 *мл* насыщ. р-ра соли Рейнеке. После 15 мин. отстаивания на ледяной бане **II** отфильтровывают, промывают ледяной водой, отсасывают, растворяют в 25 *мл* **III**, измеряют оптическую плотность раствора при 525 *мμ* и по калибровочному графику находят содержание **I**. Для 0—35 *мг* **I**, переведенного в **II**, закон Бера выполняется. β-Метил-β-этилглутаримид, умеренные кол-ва глицерина, этанола, бензилового спирта и пропиленгликоля не мешают. Полиэтиленгликоль мешает определению. Метод непосредственного спектрофотометрирования р-ра самого **I** в присутствии продуктов его гидролиза для определения **I** непригоден. Титрование р-ров **I** в безводн. CH_3COOH хлоруксусной к-той не специфично. Н. П.

61904. Определение гидразида изолизергиновой кислоты с помощью 0,05 н. хлорной кислоты в смешанном растворителе из уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Дьенеш (Izolizergsavhidrazid meghatározása 0,05 n perklórsavval ecetsav-ecetsavanhidrides közegben. Gyenes István), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 26—27 (венг.; рез. англ.)

Гидразид изолизергиновой к-ты растворяют в лед. CH_3COOH с добавкой 15 об.% уксусного альдегида и титруют 0,05 н. р-ром $HClO_4$ по кристаллич. фиолетовому. Вероятная ошибка отдельного определения ±0,3%. Н. П.

61905. Технический метод анализа органических соединений при помощи сульфата церия. 6. Объемное определение аминокислот. Такахаси, Кимото, Минами (硫酸セリウムによる有機工業分析法.第 6 報. アミノ酸の容量分析. 高橋武雄, 木本浩二, 南繁吉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 6, 417—418 (япон.)

61906. Количественное определение аминокислот путем хроматографии на бумаге. Кишфалуди, Браун (Aminosavak kvantitatív papírkromatográfiás meghatározása. Kisfaludy Sándor, Braun Pál), Magyar tud. akad. Biol. és orvosi tud. oszt. közl., 1954, 5, № 1, 77—87 (венг.); Z. ges. innere Med., 1954, **9**, № 14, 699—701 (нем.)

Аминокислоты разделяют двумерной хроматографией на фильтровальной бумаге ватман № 1, 36×36 *см*. Р-ритель в первом направлении — смесь фенола и дистилл. воды (без Cu^{2+}) (3 : 1), во втором — смесь *н*-пропилового спирта (**I**) и дистилл. воды (7 : 3). Сушат при комнатной т-ре, увлажняют разб. р-ром нингидрина (**II**) (к р-ру 10 *мг* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *мл* ацетатного буфера — 500 *мл* 1 н. NaOH + 500 *мл* 2 н. CH_3COOH — добавляют 25 *мг* **II** и доводят при помощи **I** до 100 *мл*), проявляют ~10 мин. при 65°, обрисовывают пятна и идентифицируют аминокислоты по значениям R_f. Увлажняют бумагу р-ром 1 *г* KOH в 100 *мл* спирта, не содержащего альдегидов, выдерживают 15 мин. при 65°, вырезают обрисованные места бумаги, помещают их в калиброванные пробирки, добавляют 4 *мл* нингидринного реагента (к р-ру 60 *мг* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 50 *мл* ацетатного буфера с pH 4,7 добавляют 0,75 *г* **II** и 50 *мл* гликоля, растворяют при нагревании, р-р устойчив 24 часа), помещают на 20 мин. в кипящую воду, затем на 3 мин. в лед, доводят до 10 *мл* смесью ацетона и дистилл. воды (7 : 3), после 15 мин. фотометрируют (фильтр S 57, в случае пролина и оксипролина S 44, сравнение с дистилл. водой), вычитают результат фотометрирования холостой пробы, кол-во аминокислоты определяют по калибровочной кривой. Приводятся значения ε для различных аминокислот: аланин 0,160, аргинин 0,126, аспарагин 0,137, аспарагиновая к-та 0,150, цистин 0,086, фенилаланин 0,155, глутаминовая к-та 0,154, глицин 0,149, гистидин 0,118, лейцин 0,147, лизин 0,146, метионин 0,146, пролин, 0,050, оксипролин 0,040, серин 0,150, треонин 0,137, триптофан 0,130, тирозин 0,153, валин 0,153. Метод позволяет определять аминокислоты в присутствии сыворотки, после предварительного удаления из последней белков и солей. Средняя погрешность метода ±10%, для цистина, пролина и оксипролина — больше. И. А.

61907. Полярографическое определение стрептомицина. Цао Цзинь-хун, Лу Юн-цюань, Тан Тэн-хань (鏈黴素的極譜分析法. 曹金鴻, 盧湧泉, 湯騰漢), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, **3**, № 3, 223—227 (кит.; рез. англ.)

Ранее описанный метод полярографич. определения стрептомицина (**I**) на фоне 3%-ного р-ра гидрата окиси тетраметиламмония (Levy G. B., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 528) видоизменен путем применения в качестве фона р-ров KCl, NH_4OH или NaOH. Наиболее четкая волна получается на фоне р-ра NaOH. Изучено влияние т-ры, конц-ии и других факторов на воспроизводимость волны **I**. При 15° и конц-ии NaOH 0,5 н. $E_{1/2}$ **I** составляет 1,64 *в*. Т. Л.

61908. Кулонометрическое определение новокаина (хлоргидрата диэтиламиноэтилового эфира *n*-амино-

бензойной кислоты) при помощи электролитически генерируемого брома. Калиновский (Kulometryczne oznaczenie nowokainy (chlorowodorek p-aminobenzoesanu dwuetyloamino-etylowego) za pomocą elektrobromu. Kalinowski Kazimierz), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 1, 47—52 (польск.; рез. русс., англ.)

Подробно описаны метод и аппаратура для кулометрич. определения новокаина электролитически генерируемым Br_2; при опытах пользовались 30%-ным KBr в среде 15%-ной H_2SO_4. 1 *ма-сек* соответствует 0,000706 *мг* новокаина. Погрешность от —0,6 до +0,5%. Т. А.

61909. Колориметрическое определение алкалоидов спорыньи. Тыфчинская-Яскевич, Гаврых (Kolorymetryczne, oznaczanie alkaloidów sporyszu. Tyfczyńska-Jaśkiewicz J., Gawrych Z.), Acta polon. pharmac., 1955, 11, Dodatek: Pam. II. Ogolnopolsk. Zjazdu nauk. towarz. farmac. Lodzi, 90 (польск.; рез. русс., англ.)

Предложены устойчивые эталоны (р-ры кристаллич. фиолетового (I) в разб. H_2SO_4 с pH 2,33) для колориметрич. определения алкалоидов спорыньи при помощи реактива Оллпорта. Установлено, что 0,0377% I соответствует 0,4% тартрата эрготамина, 0,05% I 0,4% малеината эргометрина, 0,0417% I 0,4% неогинергена, 0,0306% I 0,4% базергина, 0,0364% I 0,4% дигидроэрготамина. Все алкалоиды употребляли в форме р-ров в 1%-ной винной к-те. W. Turnowska

61910. Полярографическое определение примесей в этиловом спирте. Марута, Мацубара (ポラ・グラフ法に依るアルコ ール中の不純物の定量. 丸田芳樹，松原功)，日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc Japan, 1954, **28**, № 2, 125—132 (япон.; рез. англ.)

61911. Методы определения хлорамфеникола. I. Колориметрический метод. Ли Чэн-чжэнь, Чжан Цзе (氯黴素含量測定法的研究·（一）· 比色分析法 · 李承楨，張捷)， 藥學學報， Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, **3**, № 3, 205—209 (кит.; рез. англ.)

Пробу, содержащую 10 *мг* хлорамфеникола (I), обрабатывают 10 *мл* 10%-ной HCl и 50—100 *мг* Zn-пыли и разбавляют до 500 *мл*. 10 *мл* р-ра диазотируют 0,5 *мл* 10%-ного р-ра $NaNO_2$, сочетают со смесью 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 0,1 *мл* 1%-ного р-ра α-нафтола в C_2H_5OH (30 мин.). Смесь разбавляют до 100 *мл*. Окраска р-ра стабильна. Оптич. плотность р-ра измеряют при 480 *мμ* (универсальный колориметр Лунге, модель IV, фильтр BG-7). Калибровочную кривую строят по р-рам рацемич. I с конц-ией 0,13—0,3 *мг* I в 10 *мл*. Кол-во α-нафтена влияет на оптич. плотность р-ров красителя. Т. Л.

61912. Определение сульфонов. Мерланд (Contribution au dosage des sulfones. Merland R.), Méd. trop., 1953, **13**, № 6, 1030—1040 (франц.)

61913. Определение мономера в полиметилметакрилате. Такаяма (ポリメチルメタアクリレート中のモノマーの定量・高山雄二)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 10, 634—636 (япон.; рез. англ.)

Навеску полиметилметакрилата растворяют в смеси лед. CH_3COOH с водой и подвергают перегонке; дистиллат, содержащий мономер, воду и CH_3COOH, употребляют для спектрофотометрич. исследования в УФ-области. CH_3COOH в дистиллате определяют титрованием р-ром щелочи и вводят соответствующую поправку в результате спектрофотометрич. измерения. Описанный метод определения остаточного мономера дает хорошо воспроизводимые результаты; присутствие перегоняемых примесей, поглощающих в УФ-области, мешает. Т. Л.

61914. Анализ пиридиновых и пиколиновых фракций на основе спектров поглощения в инфракрасной области. Такэути, Танака (赤外線吸收スペクトルによるピリ ジン.ピコリン留分の分析. 武内次夫，田中誠之)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 7, 505—508 (япон.)

Спектры ИК-поглощения чистого пиридина, α-, β- и γ-пиколина и 2,6-лутидина регистрировали с помощью автоматич. ИК-спектрометра Бэрда. Основные полосы поглощения лежат соответственно при 14,26; 13,30; 12,78; 12,59; 12,99 μ. Погрешность определения α-пиколина в пиридине ±0,2%, пиридина в α-пиколине ±0,1%, определяемый минимум соответственно 0,4 и 0,1%. Погрешность анализа аналогичных смесей β- и γ-пиколина и 2,6-лутидина соответственно 1,1; 1,4 и 1,1% в области конц-ии ~16—50% по весу каждого соединения. Метод проверен на 4 сортах технич. пиридина или фракциях пиколина. М. П.

61915. Изучение оснований каменноугольного дегтя. X. Определение пиридиновых оснований каменноугольного дегтя спектрофотометрией в ультрафиолетовой области. Цуда, Маруяма, Икэкава (コールタール鹽基成分の研究・第 10 報・紫外線吸收スペクトルによるピリジン鹽基の定量. 津田恭介，丸山正生，池川信夫)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 11, 1309—1313 (япон.; рез. англ.)

Определение компонентов синтетич. смеси, состоящей из β- и γ-пиколина и 2,6-лутидина и смеси из 2,4-, 2,5- и 2,3-лутидина, а также анализ β-пиколиновой фракции каменноугольного дегтя спектрофотометрией в УФ-области и идентификация их по ИК-спектрам дали удовлетворительные результаты. При анализе смеси 3,5-лутидина, 2,4,6-, и 2,3,5-коллидина (фракция *симм*-коллидина) получены несколько неточные результаты. Приведены коэфф. поглощения для различных длин волн ряда пиридиновых оснований в циклогексане и 0,1 н. H_2SO_4. Б. Т.

61916. Компоненты каменноугольного дегтя и родственных соединений. 26. Быстрое определение антрацена. Фунакубо, Мацумото, Танигути. 27. Быстрое определение антрацена. Фунакубо, Мацумото (コールタールの成分並びにその關係化合物に關する研究・第 26 報・アントラセンの迅速定量法・ II. 船久保英一，松本祐太郎，谷口宏・第 27 報・アントラセンの迅速定量法. 船久保英一，松本祐太郎)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 143—145; 145—147 (япон.)

XXVI. Метод, предложенный Шмидтом (Brennstoff-Chemie, 1952, **33**, 176—179), основанный на р-ции присоединения антрацена (I) к малеиновому ангидриду (II) в ксилоле, был изучен в отношении содержания I в пробе, продолжительности р-ции и т. д. Опыты показали, что р-ция присоединения достигает равновесия через ≤20 мин. при кипячении и полнота р-ции составляет 99,7%. Более продолжительное нагревание ведет к разложению продукта присоединения с образованием соединения, требующего избыточного кол-ва титрованной щелочи. Это разложение тормозится в присутствии большого кол-ва II. Приведена ф-ла, выражающая погрешность метода.

XXVII. Строят эксперим. и теоретич. кривые, выражающие зависимость между поправочным коэфф., который используют при вычислении кол-ва I, и его фактич. или теоретич. содержанием. Пользуясь этими кривыми, содержание I определяют по следующим методам: навеску 0,5 *г* образца и 0,5 *г* II кипятят с 10 *мл* очищ. ксилола в колбе с обратным холодильником в течение 25 мин., через 20 мин. смесь подвергают отгонке с паром и титруют 0,5 н. KOH по фенолфталеину.

Фактич. кол-во I находят по поправочным кривым. Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 51239. Б. Б.

61917. О микроаналитическом обнаружении лигнина. Крацль (Über den mikroanalytischen Nachweis des Lignins. Kratzl Karl), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 159—170 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждены различные методы открытия лигнина (I) и показано, что для обнаружения I в микромасштабе применимы цветные р-ции, осуществляемые с образцом древесины, методы определения поглощения в УФ- и ИК-области, окислительная деструкция до ароматич. оксиальдегидов, определение кол-ва последних и баланса метоксильных групп, этанолиз до оксикетонов, а возможно, сульфитация и расщепление полученной лигносульфокислоты до ванилина и ацетальдегида. Методы, основанные на определении растворимости в к-тах, и числа метоксильных групп недостаточны для идентификации природного I. Т. Л.

См. также: Полярография 61193. Хроматография 17840Бх, 17842Бх, 17845Бх, 17847Б, 17850Бх, 17852—17854Бх, 17856Бх, 17857Бх, 17859Бх. Технич. анализ 63509, 63606, 63616, 63633, 63634, 63657, 63676, 63687, 63050, 17898Бх. Др. вопр. 17831Бх, 17835Бх, 17836Бх, 17851Бх, 17855Бх, 17859Бх, 17873Бх, 17875Бх, 17877Бх, 17878Бх, 17883—17892Бх, 17894Бх, 17896Бх, 17897Бх, 17899Бх, 17901Бх, 17904Бх, 17908—17911Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

61918. План помещения для радиохимической лаборатории. Ито (アイソトープ實驗室・伊藤宗文）, 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 54, вкладка (япон.)

61919. Проектирование помещений для радиотерапевтических кабинетов и радиохимических лабораторий. Ито (アイソトープ治療室 と實驗室の設計・ 伊藤宗文）, 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 54, 24—38 (япон.)

61920. Деятельность отдела аппаратостроения [польского Института Металлургии]. Войтас, Маркевич (Działalność zakładu budowy aparatury. Wojtas J., Markiewicz K.), Prace inst. Min-wa hutn., 1955, 7, № 2—4, 230—235 (польск.)

61921. Современные микрохимические весы. Мицуи (微量天秤の進歩・ 三井哲夫）, 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 449—454 (япон.) Обзор. Библ. 18 назв. А. С.

61922. Ядерный магнитный резонанс в слабых полях. I. Радиоспектрограф для наблюдения резонанса между 15 и 2 *кгц*. Манус, Бене, Экстерман, Мерсье. II. Изучение ядерного магнитного резонанса между 2 и 0,5 *гс*. Каньяк, Манус, Бене, Экстерман (Résonance magnétique nucléaire dans les champs très faibles. I. Un spectroscope hertzien pour l'observation de la résonance entre 15 et 2 kc/s. Manus Claude, Béné Georges, Extermann Richard, Mercier Robert. II. Étude de la résonance magnétique nucléaire entre 2 et 0,5 Gauss. Cagnac Bernard, Manus Claude, Béné Georges, Extermann Richard), Helv. phys. acta, 1955, 28, № 7, 617—625; 626—632 (франц.)

I. Описан радиоспектрограф, предназначенный для наблюдения ядерного магнитного резонанса в магнитных полях, сравнимых с магнитным полем Земли. Головка спектрографа состоит из двух перпендикулярных друг другу катушек. Объем катушки, связанной с приемником, ~2 *л*. Магнитное поле создается при помощи катушек Гельмгольца, диам. 120 *см*. Модуляция магнитного поля осуществляется от других катушек Гельмгольца, диам. 80 *см*.

II. Изучена форма сигналов магнитного резонанса протонов в слабых магнитных полях для р-ров азотнокислого железа с конц-ией Fe 1/200, 1/500 и 1/1000 *гатом/л*. Наблюдался эффект насыщения, эффект изменения формы сигнала при изменении фазы опорного напряжения, подаваемого на синхронный детектор, эффект изменения формы сигнала при изменении частоты модуляции при различной конц-ии Fe в образце. Изучена зависимость амплитуды сигнала от частоты резонанса. Н. П.

61923. Радиочастотный фазовый детектор в схеме для наблюдения ядерного магнитного резонанса. Бейкер (RF phase-sensitive detector for nuclear magnetic resonance signals. Baker Edward B.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 4, 390—391 См. РЖФиз, 1956, 20680.

61924. Приложение простейшего магнитного спектрометра для количественных измерений. Фараго, Геч, Мерц (On the application of a simple magnetic resonance absorption device for quantitative measurements. Faragó P. S., Gécs M., Mertz J.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1954, 3, № 3, 3—4, 329—333 (англ.)

Показано, что при помощи очень простого регенеративного метода наблюдения ядерного магнитного резонанса можно не только, как указывалось ранее (Hopkins N. J., Rev. Scient. Instrum., 1949, 20, 401), получить частоты резонанса, но также определить и самую величину поглощения и форму линии. При наличии малого поглощения в в-ве, находящемся в катушке контура генератора, добротность последнего уменьшается пропорционально поглощению, что и ведет к пропорциональному уменьшению амплитуды самовозбуждающегося сигнала. С. К.

61925. Магнитный призменный β-спектрометр со сцинтилляционным счетчиком электронов. Барчук, Белых (Магнітний призмовий β-спектрометр з сцинтиляційним лічильником електронів. Барчук І. Ф., Белих Г. В.). Укр. фіз. ж. 1956, 1, № 1, 98—105 (укр.)

Приведены расчеты и описана конструкция β-спектрометра с осевой симметрией и сцинтилляционным счетчиком электронов. А. С.

61926. Точечный источник β-лучей. Андерс (Millicurie β-ray point source. Anders Oswald U.), Nucleonics, 1955, 13, № 7, 46 (англ.)

В центре тонкого люцитового диска диам. 25 *мм* и толщиной 1 *мм* делается углубление нагретой стеклянной палочкой диам. 1 *мм*. В это углубление вносится капля р-ра Sr^{90} (12 *мкюри/мл*). После испарения сухой остаток занимает углубление в люците. Если нужно получить источник большей активности, операция повторяется несколько раз. С помощью коллиматора получают пучок параллельных β-лучей. Таким образом получен источник 2 *мкюри*. Л. М.

61927. Прецизионный γ-спектрометр с изогнутым кристаллом. Рюде, Андерсон (A precision curved crystal gamma-ray spectrometer. Ryde N.,

Andersson B.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 12, 1117—1131 (англ.)

Сконструирован γ-спектрометр с изогнутым кристаллом кварца (радиус кривизны ~1 *м*), работающий по методу прохождения. Диффракция происходит на плоскости (310). Рабочая часть кристалла имеет размеры 10× 20 × 1 *мм* и видна из фокуса под телесным углом 0,0002 стерадиана. При снятии спектра щель перед источником перемещается по кругу Роуланда так, чтобы направление диффрагировального пучка оставалось неизменным. Детектором γ-лучей служит сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaJ — Tl, соединенный с одноканальным анализатором. С этим прибором измерены γ-спектры Au^{198}, As^{76}, Sb^{122}, Ub^{175}, Lu^{177}, Re^{186}, Re^{188}, Ir^{192} и Ir^{194}. Разрешающая способность прибора ~1%. Градуировка производилась по линии Au^{198} 0,411767 *Мэв.* А. Г.

61928. **Фотографические методы в сцинтилляционной γ-спектроскопии. Киналья, Демикелис** (Photographic methods in γ-ray scintillation spectroscopy. Chinaglia B., Demichelis F.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 1, 51—58 (англ.; рез. итал.)

Описаны результаты эксперим. работы по исследованию фотографич. метода γ-спектроскопии с помощью сцинтилляционных кристаллов (NaJ и TlJ), а также по разработке способов повышения эффективности этого метода. Подробно рассмотрены различные возможности уменьшения искажений спектрограмм, возникающих вследствие эффекта Комптона. Б. С.

61929. **Новый визуальный спектрофотометр для эмиссионных и абсорбционных анализов. Миленц** (Ein neues visuelles Spektralphotometer für Emissions- und Absorptionsanalysen. Mielenz K. D.), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 3, 70—73 (нем.)

Описываются способы применения фотометрич. методов измерения (РЖХим, 1955, 12016; 1956, 39958) к эмиссионному и абсорбционному спектральному анализу. В описываемом спектральном приборе свет от источника проходит через фотометр, разделяется кубиком Нюфнера и фокусируется на щель спектроскопа. В случае абсорбционного анализа в один из пучков света помещается кювета сравнения, а в другой — кювета с исследуемым в-вом. В окуляр спектроскопа наблюдают два идентичных спектра, расположенных друг под другом. Колич. анализ производится путем фотометрич. уравнивания интенсивности линий искомого и основного в-ва пробы в верхнем и нижнем спектре. Получаемые таким образом отсчеты по шкале фотометра и градуировочной кривой дают конц-ию неизвестного в-ва. Применяемый способ сравнения интенсивности линий позволяет выбрать их в непосредственной близости друг к другу и производить более точное уравнивание интенсивности, чем в обычном методе гомологичных пар. Результаты анализа элементов Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ti, V, W на описываемом приборе в сплавах на железной основе дают среднюю ошибку 5,8%. В. Л.

61930. **Стабилизированный сцинтилляционный спектрометр с обратной связью по разности скоростей счета. Вард** (Stabilizing scintillation spectrometers with counting — rate — difference feedback. Waard H. de), Nucleonics, 1955, 13, № 7, 36—41 (англ.)

Предлагаемая схема стабилизации обеспечивает с помощью обратной связи стабильность усиления по всему каналу. Метод годится для спектра, имеющего вид кривой с максимумом. Принцип действия прибора заключается в следующем. Из кривой распределения с помощью двухканального анализатора вырезаются два участка одинаковой ширины, но расположенные по разные стороны от пика кривой. Положение участков выбирается так, чтобы скорости счета в каналах n_1 и n_2 не были равны. Если усиление изменяется, то кривая смещается относительно участков анализатора и, следовательно, изменяется и $\Delta n = n_1 - n_2$. Напряжение, пропорциональное изменению Δn, подается с обратным знаком на фотоумножитель и таким образом компенсируется изменение усиления. Этот принцип может быть использован и в одноканальном анализаторе, который для получения величины Δn должен быть «промодулирован» прямоугольным или синусоидальным напряжением. Л. М.

61931. **Определение разрешающей силы спектрографа при помощи линий поглощения и линий излучения. Ригини-Крино** (Détermination du pouvoir résolvant d'un spectrographe au moyen de raies d'absorption et de raies d'émission. Righini Crinò Béatrice), Ann. astrophys., 1953, 16, № 5, 294—306 (франц.)

Показано, что полуширина инструментальной функции *A* спектрографа с решеткой (Солнечная Обсерватория Аретри), определенная из соотношения $S(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(y)A(y-x)dy$ при помощи линии Cd 6438, 74A (в предположении, что $W < A$) больше, чем *A*, вычисленная при помощи полосы поглощения *B* кислорода земной атмосферы 6900 А. Л. Л.

61932. **Спектроскопия с высоким разрешением в области инфракрасных лучей. Ранк** (Spectroscopie à haute résolution dans l'infrarouge. Rank D. H.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 6, 517—518 (франц.)

61933. **Усилитель для инфракрасного спектрофотометра. Марков М. Н.** (Eine Verstärkeranlage für infrarotspektralphotometer. Markow M. N.), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 1, 31—42 (нем.)

Перевод. См. РЖХим 1956, 26072. А. С.

61934. **Указатель данных по ультрафиолетовой абсорбционной спектроскопии. Кендалл** (Indexing of data on ultraviolet absorption spectroscopy. Kendall C. E.), Appl. Spectroscopy, 1955, 9, № 4, 158—165 (англ.)

Предлагается способ стандартизации и систематизации данных по УФ-спектрам разных соединений. В. Л.

61935. **Определение спектральных структур посредством измерения интерференционного контраста. Вейцель, Мейстер** (Bestimmung spektraler Strukturen durch Messung des Interferenzkontrastes. Weizel W., Meister G.), Z. Phys., 1956, 144, № 1—3, 177—196 (нем.)

Изложен способ изучения формы спектральных линий посредством измерения интерференционного контраста (ИК) в зависимости от разности хода интерферирующих лучей. Аппаратура состоит из источника света, монохроматора, интерферометра Майкельсона с непрерывно изменяющейся разностью хода и решетки, штрихи которой совпадают с положением интерференционных полос интерферометра. Изменение положения полос относительно штрихов решетки при изменении разности хода интерферирующих лучей вызывает изменение освещенности поля и регистрируется фотоэлементом. Получаемые кривые зависимости ИК от разности хода лучей служат основой расчета контура спектральных линий. Рассчитаны функции ИК для отдельной линии и линий дублетного, триплетного и квартетного строения. Экспериментально изучен контур линий Zn — *J* 4810A; Tl — *J* 5350 A; Hg — *J* 5790 A, 5770 A, 5461 A и Na — *D*-дублета. В. Л.

61936. **Точность измерений экстинкции спектрофотометром компенсационного типа. Морис** (De precisie van extinctie-metingen met een spectrofotometer van het compensatie-type. Maurice M. J.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 6, 93—97 (голл.)

Для спектрофотометра компенсационного типа выводится ф-ла, выражающая зависимость вариации в измеренной экстинкции в зависимости от колебаний интенсивности источника и чувствительности приемни-

ка; колебаний напряжения батареи, питающей компенсационную схему; от колебаний темнового тока; от неточности компенсации темнового тока; от ошибки отсчета пропускания. Ф-ла имеет вид: var $(E) = P + Q \cdot 10^{2E}$ (E — коэфф. экстинкции, P, Q — постоянные). Эксперим. проверка спектрофотометра Unicam SP 600, на котором были произведены 220 измерений E на 22 длинах волн, привела к значениям $P = 1{,}91 \cdot 10^{-6}$, $Q = 0{,}93 \times 10^{-6}$. Для данного спектрофотометра измерения E с вероятной ошибкой $\leqslant 1\%$ оказываются возможными при $0{,}140 \leqslant E \leqslant 1{,}020$. В. Д.-К.

61937. **Эффект наложения близких компонент в спектральных приборах. Содха** (Shrinkage effect of close components in spectroscopic instruments. Sodha Mahendra Singh), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 10, 461—467 (англ.)

Пренебрегая допплеровским уширением, автор рассчитывает смещение максимума интенсивности при взаимном наложении контуров очень близко расположенных интенсивных спектральных линий как для призменных приборов, так и для спектральных приборов с решетками, а также для эталона Фабри—Перо и пластинки Люмера—Герке. Приводится таблица для внесения поправок в положение максимума контура линии при использовании эталона Фабри—Перо. В. Л.

61938. **Вращающийся ступенчатый сектор для использования с дуговым источником или с другими прерывистыми источниками света. Найсли, Фассел** (Rotating step-sector for use with ac or other intermittent spectrographic light sources. Kniseley Richard N., Fassel Velmer A.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 12, 1032—1034 (англ.)

Описан ступенчатый вращающийся сектор, исключающий возможность синхронизации между периодичностью пульсаций света спектрального источника и прохождением отверстий сектора перед щелью спектрографа. Сектор содержит серию апертур, каждая из которых состоит из четырех ступеней, расположенных по краю вращающегося диска на беспорядочном расстоянии друг от друга. Сектор изготовлен из Al с радиусом диска 83 *мм*. Верхние ступени отверстий шириной 4 *мм* располагаются по окружности с радиусом 73,37 *мм*, а нижние, самые узкие, по окружности радиусом 65 *мм*. Данные по калибровке эмульсий с помощью описываемого диска от прерывистых источников указывают на полное исключение ошибок, связанных с синхронизацией. В. Л.

61939. **Исследование некоторых инфракрасных источников. Верньо, Лакур, Рукероль** (Étude de quelques sources d'infrarouge. Vergnoux Anne-Marie, m-lle, Lacourt Jean, Rouquayrol Ferdinand), Rev. optique, 1955, **34**, № 11, 575—578 (франц.; рез. англ.)

С целью использования наиболее выгодных в данной спектральной области приборов сравнивается испускание различных источников непрерывного ИК-излучения. Использование в качестве источников нагретого плавленого кварца или LiF позволяет резко уменьшить паразитный рассеянный свет от коротковолнового излучения, так как их испускание в близкой ИК-области незначительно. Е. П.

61940. **Новый специальный штатив для спектрального анализа. Кёлер** (Ein neues Spezialstativ für die Spektralanalyse. Koehler Wolfgang), Spectrochim. acta, 1954, **6**, № 3, 223—227 (нем.)

61941. **Электронный переключатель для спектрального анализа. Зейт, Де-Лаффоли** (Ein elektronisches Zeitschaltgerät für die Spektralanalyse. Seith W., De Laffolie H.), Spectrochim. acta, 1954, **6**, № 3, 216—222 (нем.)

61942. **Фотоэмиссионные приемники для дальней ультрафиолетовой области. Фотоэмиссионные ячейки и электронные умножители. Швецов** (Réalisation de récepteurs photoémissifs pour l'ultra-violet lointain. Cellules photoémissives et multiplicateurs d'électrons. Schwetzoff Vladimir), Ann. Univ. Paris., 1953, **23**, № 4, 659—660 (франц.)
См. РЖХим. 1956, 54959.

61943. **Метод измерения малых углов вращения плоскости поляризации в микроволновом диапазоне. Аллен** (A method for measuring small angles of microwave Faraday rotation. Allen P. J.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 4, 394—395 (англ.)

Указывается, что небольшие повороты плоскости поляризации, вызванные прохождением сантиметровых волн через намагниченный ферромагнетик лучше всего измерять при угле 45° между плоскостью анализатора и направлением поляризации падающей волны. В этом случае сигнал, принятый квадратичным детектором, практически пропорционален небольшим приращениям угла поворота. Измерения проще всего осуществлять, имея узкополосный усилитель после детектора, настроенный на частоту переменного поля, намагничивающего исследуемую среду. Таким образом удается заметить вращение поляризации на 0,0001°. С. К.

61944. **Аппаратура для микроволновой спектроскопии. Страндберг, Джонсон, Эшбак** (Apparatus for microwave spectroscopy. Strandberg M. W. P., Johnson H. R., Eshbach J. R.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 8, 776—792 (англ.)

61945. **Фокусирование полярных молекул. Беннвиц, Пауль, Шлир** (Fokussierung polarer Moleküle. Bennewitz H. G., Paul W., Schlier Ch.), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 6—15 (нем.)

Полярные молекулы в пучке могут быть сфокусированы при помощи электрич. поля на основе явления Штарка (РЖХим, 1955, 48300). Рассматривается поведение линейных молекул, находящихся в состоянии $^1\Sigma$ в электрич. поле и обсуждаются условия фокусировки. Описывается построенная авторами установка с четырехполюсным фокусирующим устройством и приводятся (в виде кривых зависимости фокусированного молекулярного потока от напряжения) результаты, полученные для KBr и KF. Указывается, что с помощью этого метода можно определять величины $\mu^2 I$ (μ — дипольный момент, I — момент инерции), однако с небольшой точностью вследствие апертурного эффекта. М. В.

61946. **Испытание диффракционных решеток по способу фазового контраста. Яшек** (Prüfung von Beugungsgittern nach dem Phasenkontrastverfahren. Jaschek W.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 525—533 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана установка для определения периодич. и случайных ошибок деления диффракционных решеток способом фазового контраста. В плоскости, в которой получается диффракционный спектр, помещалось фазовое зеркало — алюминированная стеклянная пластинка, в центральной части которой слой алюминия имел выемку. Свет от недеформированной части решетки попадал на центральную часть зеркала, а от деформированной — на крайние, и зеркало вводило дополнительную разность фаз для световых волн, отраженных от выемки в центре и от краев зеркала. Линза, поставленная после зеркала, давала на фотопластинке изображение решетки, образованное лучами как от центра, так и от краев зеркала. Фотометрируя снимок решетки, можно обнаружить ошибки деления и вычислить их величину для любого участка решетки. Описанный способ хуже выявляет грубые дефекты решеток, чем интерферометрический. И. П.

61947. **Диффракционная решетка: расчет и экспериментальная проверка причины наклона спектральных линий. Сейдж, Сунг** (Diffraction grating study:

derivation and experimental verification of the cause of tilted spectral images. Sage Stanley J., Swing Richard E.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 4, 256—258 (англ.)

Исследован случай, когда штрихи диффракционной решетки не параллельны друг другу, а имеют где-то в пространстве общую точку пересечения. Показано, что это ведет к наклону спектральных линий к плоскости круга Роуланда. Для малых углов падения и диффракции выведено ур-ние, описывающее этот наклон. Оказывается, что угол наклона ψ тем меньше, чем больше астигматизм системы. Таким образом, применяя установки с большим астигматизмом, можно уменьшать потерю в разрешающей силе, вызванную наклоном спектральных линий. Того же самого результата можно добиться, наклоняя входную щель спектрального прибора, однако зависимость угла ψ от $n\lambda$ не позволяет сделать этого сразу для большого участка длин волн. Произведенная авторами эксперим. проверка их выводов дала удовлетворительные результаты. В. Б.

61948. **Трехлучевой интерферометр для исследования аномальной дисперсии. Старцев Г. П.,** Докл. АН СССР, 1954, **95**, № 6, 1181—1184

См. РЖФиз, 1955, 20320.

61949. **Прямая развертка: новый метод использования интерферометра Фабри—Перо для эмиссионных и адсорбционных исследований. Яффе, Ранк, Уиггинс** (Direct unambiguous display: a new method with the Fabry—Perot interferometer for emisson and absorption. Jaffe J. H., Rank D. H., Wiggins T. A.), Bull. Res. Council Israel, 1955, **4**, № 4, 398—399 (англ.)

Описывается способ непосредственного изучения сверхтонкой структуры эмиссионного или абсорбционного спектра в спектральной области, намного превышающей спектральную область применяемого интерферометра Фабри—Перо. В системе с использованием фотоэлектрич. регистрации изменение разности хода интерферирующих лучей достигается с помощью изменения показателя преломления среды при откачке воздуха из пространства между пластинами интерферометра. Приводится фотоэлектрич. запись сверхтонкой структуры линии 5461 А, ширина которой в 10 раз превосходит спектральную область интерферометра. В. Л.

61950. **Применение клинового интерферометра в качестве интерференционного монохроматора. Синельников К. Д., Никишова Г. Д.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1955, **64**, 125—126

Описан способ использования клинового интерферометра с многослойными диэлектрич. покрытиями для выделения отдельных составляющих сверхтонкой структуры сложных спектральных линий. Отдельные компоненты выделяются щелями, образованными полосками фольги, которые наклеиваются на клин интерферометра. Малая светосила клинового интерферометра делает этот метод пригодным для источников с большой световой мощностью. В. Л.

61951. **Выбор расстояния между пластинками интерферометра Фабри—Перо. Блез, Шантрель, Джакомо, Джэксон** (Selection of the separation of the plates of the Fabry — Perot interferometer. Blaise J., Chantrel H., Giacomo P., Jackson D. A.), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 3, 253—254 (англ.)

Описан простой графич. метод определения расстояния между пластинками интерферометра Фабри—Перо, при котором достигается наилучшее разрешение без перекрывания интерференционных порядков. А. З.

61952. **Видимость интерференционных явлений в интерферометре Тваймана. Хансен** (Die Sichtbarkeit der Interferenzen beim Twyman-Interferometer. Hansen Gerhard), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 5, 203—205 (нем.)

Описаны методы исследования собирательных линз, телеобъективов и трубы Кеплера с помощью интерферометра Тваймана. Л. Р.

61953. **Измерения преломления в толстых пластинах. Сондерс** (Refractivity measurements on thick plates. Saunders James B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 3, 165—171 (англ.)

Описан интерферометр для изучения оптич. однородности толстых прозрачных образцов. Прибор построен таким образом, что порядок интерференции не зависит от толщины исследуемого образца, что значительно снижает требования к монохроматичности используемого света и позволяет изучать образцы почти любой толщины с достаточной степенью точности. Возможно исследование пластин толщиной до ~13 *см* и диам. до 70 *см*. Интерферометр обладает большей стабильностью, чем другие приборы, употребляемые для аналогичных целей, хотя обработка даваемых ими результатов несколько сложнее. В. Б.

61954. **Сдвоенные интерференционные светофильтры. Синельников К. Д., Шкляревский И. Н., Дамашка С. И.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1955, **64**, 145—146

К интерференционному фильтру (Ф), пропускающему в видимой области спектра одну полосу, прижимается зажимом посеребренная стеклянная пластинка. Между серебряными слоями такого Ф образуется клинообразный воздушный зазор. Ф укрепляется перед щелью спектрографа так, чтобы ребро клина было параллельно щели. Возникшая в Ф интерференционная картина проектируется ахроматич. линзой на щель спектрографа. Полуширина пропускания одиночного Ф равна 80 А, полоса пропускания сложного Ф 6 А. При этом величина пропускания сложного Ф составляет 0,75 величины пропускания одиночного Ф. В. Л.

61955. **Оценка интерферограмм по смещению и при помощи стереоскопических методов. Гейтс** (The evaluation of interferograms by displacement and stereoscopic methods. Gates J. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, **5**, № 4, 133—135 (англ.)

61956. **Поляризационные фильтры. Симан** (Polarisationsfilter. Sziman O.), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil. 2, № 1-12, 517—549 (нем.)

Обзор. Библ. 59 назв. И. Т.

61957. **Спектрометр с решеткой для далекой инфракрасной области. Адни** (Petit spectromètre a réseau pour l'infrarouge lointain. Hadni Armand), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 77 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 32858.

61958. **Масс-спектрометрия. Чермак** (Hmotová spektrometrie. Čermák Vladimír, Vesmír, 1956, **35**, № 1, 9—11 (чеш.)

Популярное изложение разработанной автором методики масс-спектрометрич. качеств. и колич. анализа газов. Методика основана на сравнении масс-спектра исследуемого в-ва со спектрами стандартных образцов и применима в тех случаях, если наблюдается линейная связь между ионным током, характеризующим отдельные компоненты, и их парц. давлением, а также аддитивность ионных токов для смеси газов. Рассматриваются возможные источники ошибок и ограничение методики. В. С.

61959. **Новые достижения в области производства масс-спектральной аппаратуры. Рейс** (Progrès récents de la spectrométrie de masse. Aspects Instrumentaux Reis Thomas), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 221, 689—696 (франц.)

Обзор. В. В.

61960. Фокусировка второго порядка по направлению в масс-спектрографах с двойной фокусировкой и с прямой линией изображений. Хинтенбергер, Венде, Кёниг (Richtungsfokussierung zweiter Ordnung in doppelfokussierenden Massenspektrographen mit geradliniger Bildkurve. Hintenberger H., Wende H., König L.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 4, 344 (нем.)

В масс-спектрографах с двойной фокусировкой 1-го порядка для всех масс, у которых массовые линии лежат на одной прямой, можно получить дополнительно фокусировку 2-го порядка по направлению для одной массы m_0, если выполняется соотношение $(r_e / r_{m_0})^2 = \mp \sqrt{2}\,\{[8 + \cos^2 \sqrt{2}\,\Phi_e] \sin \sqrt{2}\,\Phi_e \sin^2 (\Phi_m / 2) \cos^3 \varepsilon'\} / 6\,\{\cos^2 (\Phi_m / 2 - \varepsilon') [\mathrm{ctg}\,(\Phi_m / 2) \cos (\Phi_m - \varepsilon') - \sin (\Phi_m - \varepsilon') / 2\}$, где Φ_e и Φ_m — соответственно угол, на который пучок поворачивается в электрич. и магнитных полях, r_e и r_{m_0} — средние радиусы поворота частиц в электрич. и магнитном поле и ε' — угол между средней траекторией частиц и задней границей магнитного поля. Положительный знак берется при отклонении луча в электрич. и магнитном полях в противоположных направлениях, отрицательный — при отклонениях в одну сторону. В. В.

61961. О температуре газа в ионном источнике масс-спектрометра. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 3, 497—498

Экспериментально показано, что в ионном источнике типа Нира, применяемом в отечественных масс-спектрометрах марки МС, распределение ионов по скоростям является максвелловским. Т-ру газа в момент ионизации можно считать равной т-ре, измеряемой термопарой в центре стенки ионизационной коробочки, противоположной щели, через которую вытягиваются ионы. В. В.

61962. Рентгенгониометр для визуального наблюдения и его применение для определения ориентировки кристаллов. Боде, Мок (Ein Röntgengoniometer mit visueller Beobachtung und seine Verwendung zur Bestimmung der Kristallorientierung. Bode Rudolf, Mock Richard), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 2, 161—165 (нем.)

Описан рентгенгониометр для прямого визуального наблюдения отражений от кристаллич. плоскостей. Рентгеновские рефлексы фиксируются на экране, устройство которого позволяет непосредственно считывать угловые величины. Последующая обработка данных с помощью сетки Вульфа дает возможность определить ориентировку любого направления в кристалле. Описанная методика была применена для установления ориентировки кристаллич. зерен Al. Я. С.

61963. Новый вакуумный рентгеновский спектрограф РСД-2. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Гильварг А. Б., Беляев Л. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 2, 152—160

Рентгеновский спектрометр РСД-2 предназначен для рентгеноспектральных исследований K-серии элементов от K до Cu и L-серии элементов от Ag до Ta, а также для изучения тонкой структуры линий испускания и краевого поглощения. Узлы спектрографа, высоковольтная аппаратура, вакуумная часть и измерительные приборы смонтированы в одно целое. Разборная охлаждаемая рентгеновская трубка выполнена в виде отдельного узла, соединенного с центральной камерой сильфоном и установленного на плече, вращающемся вокруг вертикальной оси центральной камеры. Угловой интервал поворота плеча и включение механизма качания трубки обеспечиваются двумя ограничителями с Hg-контактами. Форма эксцентрика механизма качания выбрана так, чтобы обеспечить получение равномерной шкалы чувствительности при рентгеноспектральном анализе. Фокусировка в РСД-2 осуществляется кристаллом кварца, предварительно шлифованным с обеих сторон по радиусу 1000 *мм* и посаженным на оптич. контакт с цилиндрич. поверхностью стеклянного сегмента кристаллодержателя (радиус 500 *мм*). Размер действующей поверхности отражающего изогнутого кристалла 10×50 *мм*. Регистрация рентгеновских спектров производилась на кинопленку, чувствительную к области длин волн 2000—5000 XE. Для облегчения расшифровки спектров на пленку впечатывается шкала длин волн. А. Л.

61964. Температурная градуировка высокотемпературной рентгеновской диффракционной камеры. Бранд, Голдшмидт (The temperature calibration of a high temperature X-ray diffraction camera. Brand J. A., Goldschmidt H. J.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 2, 41—45 (англ.)

Проведена градуировка высокотемпературной рентгеновской камеры, предназначенной для исследования порошковых образцов. Градуировка производилась на образцах из Ag-, W- и Pt-проволоки для т-р 0—900, 0—1300 и 0—1250° путем измерения межплоскостных расстояний (с точностью ±0,0002 А) и сопоставления их с известными дилатометрич. данными. Применялось Co-K_α-излучение, т-ра измерялась термопарами Pt-Pt-Rh из проволоки толщиной 0,05, 0,1 и 0,3 *мм*. Установлено, что расходимость между градуировочными и дилатометрич. данными максимальна в области 400° для диам. проволоки термопары 0,3 *мм*. Обсуждены возможные причины расходимости и показано, что разность абс. т-р образца ΔT и термопары T приближенно дается ур-нием $\Delta T = [C(T - T_0)]/4T^3$, где C — константа, зависящая от свойств материала и размеров термопары, T_0 — комнатная т-ра. Исследовано влияние формы термопары у места спая на величину расходимости градуировочных и дилатометрич. данных. А. Б.-З.

61965. Номограммы для обработки рентгенограмм, снятых для физико-химических целей. Кубо, Като, (化學分析に用いられるX線鋼折寫眞用ノモグラム. 久保輝一郎, 加藤誠軌), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 6, 391—392 (япон.)

61966. Экраны для рентгеновских лучей. Де-Янг (X-Ray screens. De Young J. V.), X-Ray Technician, 1954, **25**, № 5, 338—341, 381 (англ.) Обзор. А. С.

61967. Приспособление, размывающее линии рентгенограммы. (Новое устройство для рентгенографического анализа текстур при крупнокристаллических образцах). Реглер (Das Röntgen-Drehpinselverfahren. (Ein neues Verfahren zur röntgenographischen Texturanalyse grobkörniger Proben). Regler F.), Radex-Rundschau, 1955, № 8, 664—683 (нем.; рез. англ., франц.)

Указана возможность рентгенсъемки на конич. пленку, ось которой совпадает с направлением первичного пучка. На развернутой пленке дебаевские линии имеют вид полукругов, на которых легко могут быть промерены углы между максимумами. Возможна съемка на две сопряженные конич. пленки. Первая позволяет регистрировать линии с углами отражения 0—45°, вторая 45—90°. Приведена схема и фотография деталей такой двуконусной камеры. Описано «размывающее» приспособление, с помощью которого образец может вращаться вокруг оси, параллельной первичному пучку и перпендикулярной плоскости образца, а фотопленка — синхронно вокруг оси, совпадающей с первичным пучком. Это приспособление может сочетаться с плоской, конич. или двуконич. камерой. Рентгенограммы, полученные при неподвижном монокристалле или при син-

хронном вращении его и кассеты в «размывающем» приспособлении, одинаковы. Рентгенограммы, полученные с крупнокристаллич. текстурированного материала с помощью «размывающего» приспособления, отчетливо выявляют хорошо измеримые максимумы текстур. Приведен ряд примеров. М. У.

61968. **Некоторые замечания по вопросу конструирования и изготовления рентгеновских пропорциональных счетчиков.** Ланг (Some notes on the design and performance of X-ray proportional counters. Lang A. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 3, 96—102 (англ.)

Разобраны факторы, влияющие на работу рентгеновских пропорциональных счетчиков (ПС), наполненных Xe, Kr, Ar, при давлениях не выше атмосферного. Измерен коэфф. внутренней конверсии K и L-оболочек указанных газов: приведены ф-лы для вычисления коэфф. внутренней конверсии. В конструкцию ПС введено окошко для выпуска излучения. Указано, что ПС, наполненные Xe, обладают лучшими качествами. Показано, что добавление этилена повышает газовое усиление ПС. Приведены кривые зависимости коэфф. абсорбции от длины волны излучения, а также кривые, иллюстрирующие работу ПС. Обсуждены требования, предъявляемые к ПС, для получения больших скоростей счета. А. Б.-З.

61969. **Проектор для интерференционных фигур и для прямого измерения 2 V.** Винсент (Projector for interference figures and for direct measurement of $2V$. Vincent H. C. G.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 229, 666—671 (англ.)

Описан проектор, позволяющий исследовать оптич. свойства кристаллов. Кристалл располагается в центре прозрачной стеклянной сферы, состоящей из двух сегментов, пространство между которыми заполняется в-вом с показателем преломления, близким к стеклу. Сфера освещается снизу стандартной лампой, свет которой с помощью рефлектора сходится на ней под широким углом. Между рефлектором и сферой располагаются тепловой фильтр и поляроид. После сферы лучи проходят анализатор и фокусируются на сферич. экране, давая на нем изображение интерференционной картины. На экране величиной $^2/_3$ полусферы можно одновременно уместить изображение двух осей кристалла, угловое расстояние между которыми доходит до 120°. Подведение поворотом экрана нанесенной на нем угловой шкалы на интерференционные следы осей кристалла дает возможность прямого измерения угла $2V$. Л. Р.

61970. **Теория трехкристального электронного интерферометра.** Симпсон (The theory of the three-crystal electron interferometer Simpson J. Arol), Rev. Scient. Instrum, 1954, **25**, № 11, 1105—1109 (англ.)

См. РЖФиз, 1955 25102 и 25103.

61971. **100-*кв* электронный микроскоп с высокой разрешающей способностью для просвечивания малых полей.** Руска, Вольф (Ein hochauflösendes 100-*kV*-Elektronenmikroskop mit Kleinfelddurchstrahlung. Ruska E., Wolff O.), Z. wiss. Mikrosk., 1956, **62**, № 8, 465—509 (нем.)

61972. **Об электронно-зеркальной микроскопии.** Мейер (On electron mirror microscopy. Mayer Ludwig), J.Appl Phys., 1955, **26**, № 10, 1228—1230 (англ.)

Описан электронный микроскоп, в котором образец находится под отрицательным напряжением (несколько десятых вольта) относительно катода. Образец тем самым образует электронное зеркало, отражающее электроны, которые затем образуют изображение. Низкие напряжения (7—35 *кв*), используемые для ускорения электронов, позволяют получать данные о рельефе, распределении потенциала и проводимости поверхности образцов. Разрешающая способность описываемого микроскопа сравнима с разрешением обычного светового микроскопа. Приводится микрофотография с поверхности хрома, подтененной золотом. Микрофотография с поверхности пленки Ge, нанесенной на стеклянную подложку с вкраплениями Au, позволяет наблюдать периодич. распределение проводимости в пленке. Обсуждаются физ. основы наблюдаемых явлений. В. Л.

61973. **Замечание об оксидных отпечатках в электронной микроскопии.** Ямагути (A note on the oxide replica in electron microscopy. Yamaguchi Shigeto), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 7, 927—928 (англ.)

Описан опыт, показывающий, что оксидные отпечатки с нетравленой поверхности среза пермаллоя позволяют получить данные об ориентации октаэдрич. фигур так же, как в случае глубоко травленной поверхности. А. Ф.

61974. **О контрасте изображений в протонной микроскопии, обусловленном упругим и неупругим рассеянием протонов в легких элементах.** Шансон, Маньян (Sur le contraste des images en microscopie protonique dû à la diffusion èlastique et inélastique des protons dans les éléments légers. Chanson Paul, Magnan Claude), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 17, 1701—1703 (франц.)

61975. **Электронный микроскоп в химическом анализе.** Рейс (Le microscope électronique en analyse. Reis T.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 4, 115—124 (франц.)

Обзор. Библ. 42 назв. В. Щ.

61976. **Новейшие тенденции в микроскопостроении.** Кодаль (Die neuesten Tendenzen im Mikroskopbau. Kodal Gustav A.), Prakt. Chem. 1955, **6**, № 6, 141—144 (нем.)

Кратко описаны новейшие микроскопы и приспособления, разработанные на оптич. заводе Рейхерта в Вене. Т. С.

61977. **Усовершенствованная техника определения магнитной восприимчивости твердых тел методом Гуи.** Тру (An improved technique for determination of magnetic susceptibilities of solids by the gouy method. Trew V. C. G.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3911—3914 (англ.)

Описан метод приготовления образцов для измерения магнитной восприимчивости кристаллич. тел и тонких порошков, обеспечивающий однородную плотность заполнения стеклянной ампулы порошком и дающий хорошую воспроизводимость результатов. Исследуемый порошок постепенно седиментируется под столбиком жидкости, используемой для калибровки прибора (C_6H_6 или CCl_4). Через каждые 0,5 *см* заполнения ампулы производится медленное центрифугирование в течение 1 мин. Уточнены значения уд. восприимчивости KCl и Tl_2O_3; найдено соответственно $-0{,}5164 \pm 0{,}0021 \cdot 10^{-6}$ и $-0{,}166 \pm 0{,}003 \cdot 10^{-6}$. Н. П.

61978. **Высокочастотный пермеаметр.** Хас (A radio-frequency permeameter. Haas Peter H.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1953, **51**, № 5, 221—228 (англ.)

Описан прибор для измерения магнитной проницаемости в слабых полях высокой частоты. См. также РЖФиз, 1954, 11682. А. И.

61979. **Вакуумметр нового типа.** Марталогу, Эбингер (Un nou tip de vacumetru. Martalogu N, Ebinger G.), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 1-2, 159—160 (рум.)

Термопарный вакуумметр для давл. 10^{-1}—10^{-6} *мм* рт. ст. построен на основе ранее описанного пирометра полного излучения (РЖХим, 1956, 32917). В стеклянном баллоне, припаянном к вакуумной системе, находится Pt-лента-нагреватель ($1 \times 10 \times 0{,}008$ *мм*)

и на расстоянии ~3 *см* от него Pt — Te-термопара. Э. д. с. термопары измеряется гальванометром. И. А.

61980. **Получение очень высокого вакуума с помощью геттеров. Вагенер** (Die Herstellung von Höchstvacua mit Hilfe von Getterwerkstoffen. Wagener Siegfried), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 10, 433—442 (нем.)

Описание методики и аппаратуры для исследования поглощающей способности геттеров. Исследовались системы Ba — O_2, Ba — CO, Ba — CO_2, Th — O_2, Th — CO_2 и Th — H_2. В. Р.

61981. **Световое излучение от высоковакуумного разряда. Рейсс** (Die Lichtemission von Hochvakuumgasentladungen. Reiss Karl Hans), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 9, 433—437 (нем.)

Предложен метод регистрации спектров разряженных газов с помощью светосильной спектральной аппаратуры, которая состоит из интерференционного светофильтра Schott Typ 200, электронного умножителя RCA 931A или 6217 и записывающей аппаратуры. Источником света служит специально сконструированный ионизационный манометр с холодным катодом. Газ напускается в источник через течь ($3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-8}$ *л мм* рт. ст./сэк),создаваемую Pt-проволокой диам. 0,5 *мм*, которая впаяна в манометр. Исследовались: воздух, N_2, H_2, Ar. Метод позволяет обнаруживать следы углеводородов, ртути, N_2, испытывать на плотность высоковакуумную аппаратуру и искать течи, напр. с помощью Ar. Чувствительность метода ограничена ослаблением света газового разряда и шумами светоприемника. Описанный световой источник позволяет производить спектральный анализ газов при давл. 10^{-7} *мм* рт. ст. А. Л.

61982. **Аппаратура для термической обработки и закалки малых образцов в вакууме. Скофилд** (An apparatus for heat — treatment and quenching small specimens in a vacuum from high temperatures. Schofield T. H.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 11, 845—847 (англ.)

61983. **Затвор для сверхвысокого вакуума. Третьяков И. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 362

Затвор позволяет длительное время сохранить в откачанной системе вакуум порядка 10^{-10} *мм* рт. ст. Корпус затвора изготовлен из молибденового стекла и имеет два вывода для соединения с диффузионным насосом и откачиваемым объектом. Перекрытие затвора осуществляется путем поднятия наружным магнитом чашечки с расплавленным оловом до погружения в нее патрубка, ведущего к откачиваемому объекту. Чашечка может быть заперта в верхнем положении с помощью второго магнита, пока олово не затвердеет. Расплавление олова осуществляется нагревательной обмоткой, намотанной на корпус затвора. Л. А.

61984. **Фазово-амплитудные балансные методы для измерений проницаемости в диапазоне 4—50 *см*. Бьюкенен, Грант** (Phase and amplitude balance methods for permittivity measurements between 4 and 50 cm. Buchanan T. J., Grant E. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 2, 64—66 (англ.)

Предложена методика и описан прибор для измерения диэлектрич. проницаемости жидкостей в диапазоне длин волн 4—50 *см*. Прибор работает по двухканальной дифференциальной схеме. Входной сигнал соответствующей частоты подается одновременно в два плеча измерительного моста. В одном из плеч находится ячейка с исследуемой жидкостью, представляющая собой отрезок коаксиальной линии, а также фазовращатель, в другом — аттенюатор. После смесительных каскадов, соединенных также с гетеродином, оба сигнала, соответственным образом преобразованные, подаются на сетки двух включенных навстречу друг другу усилительных ламп с общим нагрузочным сопротивлением R. Баланс моста (т. е. отсутствие переменной составляющей на R) при наличии поглощения в исследуемой жидкости может быть достигнут при определенных отсчетах аттенюатора и фазовращателя, значение которых при двух положениях исследуемого жидкого образца в коаксиальной ячейке позволяет определить проницаемость. Д. М.

61985. **Электромагнитный метод измерения температурных изменений удельного веса жидкостей с помощью поплавка из постоянного магнита. Оно, Хори** (永久磁石を封入したウキを用いて液體の比重の温度變化を測定する電磁的方法・ 大野武敏，堀健夫），計測，Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, **5**, № 4, 181—189 (япон.; рез. англ.)

Принцип прибора заключается в измерении силы, необходимой для поддержания погруженного в жидкость поплавка. Поплавск состоит из постоянного магнита, его уд. вес немного больше максим. уд. веса измеряемой жидкости. Электромагнит выталкивает поплавок из жидкости вверх. Описывается также более чувствительное приспособление, состоящее из двух электромагнитов, из которых один помещен над резервуаром, а другой — под ним. Метод пригоден для точного измерения температурных колебаний уд. веса переохлажденной жидкости. В. И.

61986. **Новые конденсаторы с малой паразитной емкостью для измерения диэлектрических постоянных жидкостей. Ежевский** (New low dead capacity condensers for measuring dielectric constants of liquids. Jeżewski M.), Acta phys. polon., 1955, **14**, № 6, 483—488 (англ.; рез. русс.)

Изготовлены цилиндрич. конденсаторы из иенского стекла емк. 10, 14, 42, 59, 105, и 140 *пф* Паразитные емкости (главным образом емкости проволочных соединений) составляют 0—0,2 *пф*. Объем жидкости, необходимой для измерения, составляет 10—15 *см*³. Найдено, что диэлектрич. постоянная продажного бензола при 18° равна $\varepsilon = 2{,}2866 \pm 0{,}0007$. А. Б.-З.

61987. **Интерферометрический метод определения дисперсии жидкостей в ультрафиолетовой области. Шкляревский И. Н., Милославский В. К., Пахомова О. С., Рязанов А. Н.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1955, **64**, 147—150

Исследуемая жидкость вводится в зазор между алюминированными кварцевыми пластинками, которые прижимаются к щели кварцевого спектрографа ИСП-22. Показатель преломления дистилл. воды, определенный описываемым способом, совпадает с литературными данными до $5 \cdot 10^{-4}$. Для определения дисперсии требуется незначительное кол-во жидкости — 0,25 капли. Метод применим к поглощающим свет жидкостям. В. Л.

61988. **Некоторые измерения с перегретыми жидкостями. Бертанца, Мартелли, Цакутти** (Some measurements on overheated liquids. Bertanza L., Martelli G. Zacutti A.), Nuovo cimento, 1954, **11**, № 6, 692—693 (англ.)

Построена «пузырьковая» камера для регистрирования ионизирующих частиц по образованию пузырьков в перегретой жидкости (Glaser D. A., Phys. Rev., 1952, 87, 665; РЖФиз, 1954, 3522). Камера заполнена спектроскопически чистым пентаном и имеет рабочий объем 60 *см*³. Пробные измерения с радиоактивным источником γ-лучей при т-ре жидкости ~138° и давл. ~20 *атм* подтвердили возможность применения пузырьковых камер с таким большим рабочим объемом. А. Л.

61989. **Фотоэлектрический прибор для определения скорости течения. Бригс, Уэрнер** (A photoelectric flow rate meter. Briggs W. R. S., Werner R. L.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 7, 259 (англ.)

61990. **Абсолютный реометр типа Куэтта. Гродде** (Ein Absolut-Rheometer vom Couette-Typ. Grodde K.H.), Kolloid-Z., 1954, **139**, № 1/2, 91—96 (нем.)

61991. **К влиянию экрана на перенос солей в жидкостях. Чиркин М. П.,** Тр. Ин-та матем. и механ. АН УзбССР, 1955, вып. 16, 121—125

61992. **Простой метод измерения коэффициентов диффузии для газов. Андрю** (A simple method of measuring gaseous diffusion coefficients. Andrew S. P. S.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 6, 269—270, 271—272 (англ.; рез. франц.)

Для измерения коэфф. диффузии D газа A в газе B применен прибор, состоящий из двух стеклянных колб емкостью по 2300 *см*³, соединенных трубкой длиной 23 *см* с поперечным сечением 0,41 *см*², снабженной краном. Для выравнивания давления обе колбы соединяются друг с другом через сосуд с в-вом, поглощающим A. Прибор термостатируется водяным термостатом (150 *л*). Если A легче B, то колба со смесью располагается вверху, и наоборот. D определяется по ф-ле: $D = [lQ \ln(\Delta C_0 / \Delta C_t)] [at (\Delta C_0 - \Delta C_t)]^{-1}$, где l — эффективная длина трубки, учитывающая концевые эффекты и равная фактич. длине $+ \pi d/4$; d — внутренний диаметр трубки; Q — объем продиффундировавшего газа за время t; a — площадь отверстия в трубке; ΔC_0 и ΔC_t — разности конц-ий (объемных) в колбах в начале и конце опыта. Ю. П.

61993. **Прибор для определения молекулярных весов при помощи рассеяния света. Харви, Клевердон** (An apparatus for the determination of molecular weights by light scattering. Harvey L., Cleverdon P.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 8, 274—279 (англ.)

61994. **Новая радиохимическая лаборатория.** (New radiochemistry laboratory), Techn. New. Bull. Nat. Bur. Standards, 1955, **39**, № 9, 126—127 (англ.)

Описание оборудования новой радиохим. лаборатории американского Национального бюро стандартов, предназначенной для приготовления, хранения и распределения образцов радиоактивных материалов. Л. А.

61995. **Учебная и исследовательская горячая лаборатория в университете. Мейнк, Эммонс, Гомберг** (A versatile hot lab for university research. Meinke W. W., Emmons A. H., Gomberg H. J.), Nucleonics, 1955, **13**, № 11, 76—79 (англ.)

Кратко описаны горячие лаборатории для разносторонних физ., хим., биологич. и технич. исследований. Для уменьшения возможности загрязнения лаборатории подразделяются на высокоактивные, среднеактивные и низкоактивные. Лаборатория горячей химии расположена отдельно. В высокоактивной лаборатории имеется два шкафа размером 1,83 × 3,82 × 3,05 *м*, рассчитанных на 10 *ккюри* Co^{60} (или его эквивалента). Их конструкция описана ранее (Goertz, Nucleonics, 1952, **10**, № 11, 42). Один такой шкаф соединен с реактором. Задняя стенка шкафов открывается в спец. комнату, из которой производится их очистка. Шкафы с активностью до 5 *кюри* γ-излучения с энергией 1 *Мэв* в лаборатории со средней активностью изготовлены из свинца толщиной 50 *мм*. Отмечается удобство использования шкафов малых размеров, что связано с легкостью их очистки. В лаборатории горячей химии используются различные вытяжные шкафы и кожухи с перчатками (α- и β-излучение активностью до 1 *кюри*). Приведены схемы расположения оборудования в горячей и хим. лабораториях. А. Б.-З.

61996. **Инфракрасный спектрометр и его применение для изотопного анализа тяжелой воды. Шёльдебранд** (An infrared spectrophotometer and its use for the isotopic analysis of heavy water. Skjöldebrand R.), Appl. Scient. Res., 1956, **B5**, № 5, 401—408 (англ.)

Описан двулучевой ИК-спектрометр для области 2—4 μ, в котором источником света служит ленточная лампа, а приемником ИК-радиации — термистор. Анализ D_2O в области конц-ий 99,5—99,8% проводится на полосе поглощения HDO 2,95 μ. Спектр снимается в кювете с кварцевыми окошками и прокладками из индия. В качестве стандарта сравнения при построении калибровочной кривой используется натриевое стекло. Абс. ошибка определения D_2O составляет ±0,002%. Для анализа небольших конц-ий D_2O используется полоса поглощения 3,83 μ. Ошибка анализа для конц-ий D_2O 0,015—0,30% составляет ±0,002—0,01%, а для 0,3—3% D_2O ±(0,01—0,1%). Анализ требует 0,3 *мл* D_2O и проводится в полном отсутствии обмена в-ва пробы с H_2O атмосферы. В. Л.

61997. **Определение в гейгеровской области воды, насыщенной тритием, при высокой влажности. Батлер** (Counting tritiated water at high humidities in the Geiger region. Butler Edward B.), Nature, 1955, **176**, № 4496, 1262—1264 (англ.)

Сконструирован прибор типа Г.—М.-счетчика, позволяющий работать в гейгеровской области при высокой влажности рабочего газа: смесь 1,3% изобутана в He (Q-газ). Прибор представляет собой латунный цилиндр длиной 143 и диам. 43 *мм*. Анодом служит W-проволока диам. 0,1 и длиной ~38 *мм*. В цилиндре имеется окно диам. 18 *мм*, около которого помещался активный источник Na^{22} в форме NaCl. Q-газ перед попаданием в прибор проходил через систему сосудов Дьюара, где создавалась требуемая влажность. Показано, что гейгеровское плато смещается в сторону больших потенциалов, а наклон его увеличивается с увеличением влажности Q-газа. Величина плато 400—600 *в*. Добавление к Q-газу паров воды, насыщенных тритием (ВТ) при 0° и 23,6° активностью 10 *мкюри/мл* при потенциале анода 1660 *в*, показало, что имеется прямая зависимость между конц-ией ВТ и значением отсчета прибора в мин. Автор отмечает возможность абс. определения трития в форме ВТ. А. Б.-З.

61998. **Автоматический прибор с цифровой регистрацией для измерения эффективность ионизации. Моррисон** (An automatic ionization efficiency digital recorder. Morrison J. D.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 3, 291—293 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 6278.

61999. **Поправка на многократное рассеяние в опытах со счетчиком. Стернхеймер** (Multiple scattering correction for counter experiments. Sternheimer R. M.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 11, 1070—1075 (англ.)

Приведен теоретич. расчет поправок на многократное (кулоновское) рассеяние заряженных частиц в поглотителе, находящемся между источником частиц и счетчиком, и результаты вычислений, представленные в виде графиков доли проходящих частиц как функции радиуса падающего пучка и параметра, характеризующего многократное рассеяние в поглотителе. Поправка вычислена для общих геометрич. условий. В. К.

62000. **β-Счетчик с низким фоном для радиохимических измерений. Волчок, Калп** (Low-level beta counter for routine radiochemical measurements. Volchok Herbert L., Kulp J. Laurence), Nucleonics, 1955, **13**, № 8, 49—50 (англ.)

Плоский галогенный Г—М.-счетчик со слюдяным окошком диам. ~25 *мм* помещен в люцитовый футляр. Исследуемый образец наносится на латунный диск и вводится внутрь футляра, так что расстояние до окошка составляет 2 *мм*. Счетчик окружен 50-*мм* свинцовым экраном, ослабляющим фон космич. и γ-излучения, и

системой стандартных цилиндрич. счетчиков космич. частиц, включенных по схеме антисовпадения с рабочим счетчиком. Полная эффективность по отношению к β-излучению Y^{90} составляет 24%. Фон составляет 1,22+ +0,03 имп/мин и остается постоянным в течение месяцев. И. Б.

62001. **Приготовление пленок для контроля радиации с чувствительностью, независящей от длины волны.**— (Development of a wavelength-independent radiation momitoring film.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, ANL-5168, 68 p. (англ.)

62002. **Сцинтилляционный детектор. Юнггрен** (Scintillationsdetektorn. Ljunggren Knut), Tekn. tidskr., 1955, **85**, № 9, 169—175 (швед.)

Описано устройство сцинтилляционного детектора, состоящего из собственно сцинтиллятора, фотоумножителя, рефлектора вокруг сцинтиллятора и тонкого слоя жидкости между фотоумножителем и сцинтиллятором. Материал сцинтиллятора: 1) неорганич. в-ва (галогениды щелочей, сульфиды, вольфрам), 2) органич. в-ва (антрацен, стильбен, терфенил в ксилене, терфенил в полистирене). Приводятся характеристики сцинтилляторных материалов. Применение сцинтилляционного детектора: исследования радиоактивных минералов, радиоактивных изотопов и медицина. М. Т.

62003. **Дозиметрия быстрых электронов (3—15 *Мэв*) и рентгеновских лучей. Брейтлинг, Глоккер** (Anschluss der Dosismessung bei schnellen Elektronenstrahlen (3—bis 15 MeV) an die Röntgendosismessung. Breitling G., Glocker R.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 1, 11—12 (нем.)

Исследована зависимость отношения доз энергии электронов (3—15 *Мэв*) и рентгеновских лучей соответствующей жесткости, измеренных по флуоресценции твердых в-в, к дозам, измеренным ионизационной камерой. Дозы измерялись ионизационной камерой диам. 40 *мм*, состоящей из трех графитированных полистироловых шайб, толщиной 0,04 *мм*, разделенных воздушным слоем толщиной 3 *мм*. В качестве флуоресцирующего в-ва использовался слой смеси 75% антрацена и 25% хлорантрацена толщиной 0,4 *мм*. Получено хорошее согласование теоретич. кривой с опытными данными. Найдено, что отношение доз, измеренное в воде, на 5% меньше отношения, измеренного на воздухе. А. Л.

62004. **Установка для определения равновесных составов пар—жидкость под вакуумом. Эллис, Фрум** (A vacuum vapour—liquid equilibrium still. Ellis S. R. M., Froome B. A.), Chemistry and Industry, 1954, № 9, 237—240 (англ.)

Описана установка для определения равновесных составов пар — жидкость при пониженном давлении, состоящая из испарителя с двумя электроподогревателями; змеевика, в котором достигается равновесие между паром и жидкостью; цилиндрич. сосуда для отделения паров от жидкости; конденсатора и рециркуляционной секции для возврата в испаритель холодной жидкости из конденсатора и горячей жидкости из змеевика. Приводятся данные равновесных составов бинарной системы 1-пропанол—этилбензол при давл. 100; 300; 500 и 760 *мм* рт. ст. Установлено, что при всех этих давлениях система имеет азеотропную точку. Даны графич. сопоставления полученных данных по коэфф. летучести исследованной системы с коэфф. летучести, вычисленными по методу Ван-Лара. В. Д.

62005. **Прибор для автоматической регистрации кривой перегонки. Матейичек, Пайл** (Přístroj pro samočinny záznam destilační křivky. Matějíček A., Pajl Z.), Chem. prumysl., 1956, **6**, № 3, 96—98 (чеш.; рез. русс., англ.)

Описан лабор. прибор, в котором кол-во дистиллата определяется при помощи фотоэлемента (регистрация уровня жидкости в мерном цилиндре) и регистрируется одновременно с т-рой. А. С.

62006. **Абсорбция газов и водяных паров высококипящими жидкостями при давлении ниже 10 *мм* рт. ст. Этьен, Гросс** (Gas- und Wasserdampf-Absorption hochsiedender Flüssigkeiten bei Drucken unter 10 Torr. Oetijen G W., Gross F.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 1, 9—13 (нем.)

Описана схема установки и методика определения растворимости газов при низком давлении в пределах 0,01—10 *мм* рт. ст. Принцип метода: жидкость, предварительно обезгаженная перегонкой под вакуумом, после насыщения газом или водяным паром при заданных условиях т-ры и давления снова обезгаживается с помощью нагрева и эвакуации. Объем выделившегося газа измеряется по изменению давления в калиброванном объеме (манометр Мак-Леода). Общая ошибка измерения составляет ≤7,5%. Определена растворимость азота и паров воды в интервале т-р 20—80° в четырех жидкостях — глицерине, дибутилфталате, масле К-8 и трихлордифениле. Абсорбция азота во всех четырех жидкостях подчиняется закону Генри, а абсорбция паров воды во всех четырех жидкостях отклоняется от закона Генри уже при мол. доле $\leqslant 10^{-4}$. Рассчитаны теплоты растворения азота и паров воды. Отмечается, что полученные данные представляют интерес для ряда технич. процессов, как, напр., при пропитке конденсаторов и кабелей, для вакуумной техники и др. Я. З.

62007. **Новый прибор для дифференциального термического анализа. Кандекомм, Пюлу** (Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle. Capdecomme, Pulou), Metaux (Corros-inds), 1955, № 353, 34—36 (франц.)

Описано схематич. устройство прибора, позволяющее проводить испытания при т-рах до 1000—1100°. Исследуемое в-во помещается в трубке диам. 5 *мм*, закрытой с одного конца огнеупорным стержнем, а с другого трубкой меньшего диаметра, через которую введена термопара. Два одинаковых прибора смонтированы на общей подвижной каретке, что позволяет быстро извлекать их из печи, а затем снова устанавливать на то же место. Конструкция прибора предусматривает возможность проведения анализа в токе газа. Для иллюстрации приведены дифференциальные термич. кривые, полученные на образцах смеси сидерита с доломитом, нагревавшихся в токе различных газов. Г. Г.

62008. **Единицы количества тепла и температурные шкалы, применяемые в калориметрии. Стимсон** (Heat units and temperature scales for calorimetry. Stimson H. F.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 9, 614—622 (англ.)

62009. **Опыт конструкции видоизмененного блока Кофлера. Шварц, Седлачек** (Zkušenosti s konstrukcí modifikavaného Koflerova bloku. Schwarz J., Sedláček J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1395—1397 (чеш.)

Описана простая конструкция блока Кофлера для измерения т-ры плавления и других целей. Блок сделан из дуралюмина, оснащен электрич. обогревом с максим. мощностью 150 *вт* и позволяет измерять т-ру как с помощью термопары, так и с помощью ртутного термометра. В первом случае получаются более точные результаты Блок укреплен на нормальном микроскопич. столике. К. Setinek.

62010. **Аппаратура для воспроизведения температуры кипения водорода. Бровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г.,** Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 7, 1219—1223

Аппаратура состоит из сдвоенного конденсационного термометра, помещенного в гнездах медного блока, погруженного в водородную ванну вместе с тщательно исследованным платиновым термометром сопротив-

ления. Ошибка в воспроизведении т-ры кипения водорода с помощью описанной методики не превышает 0,003°. Е. И.

62011. **Метрологические работы в области низких температур.** Стрелков П. Г., Измерит. техника, 1955, № 1, 22—27

Описан способ измерения т-ры за нижней границей международной шкалы (—183° C ≃ 90° K). Применялся Pt-термометр сопротивления, изготовленный из спектрально чистой Pt (ИОНХ-3) (диам. 0,05 *мм*, сопротивление 100 *ом*), закрепленной в спец. каркасе. Зависимость между сопротивлением и т-рой устанавливали на основании правила Матиссена, используя таблицы термометра L6 Национального бюро стандартов. Для воспроизведения т-ры кипения водорода использовали систему двух конденсационных термометров (см. пред. реф.), позволяющих точно установить соотношение пара- и орто-молекул водорода. Воспроизводимость градуировки в точке кипения водорода достигала ±0,003°. Для определения теплоемкости в-в при низких т-рах применяли прямой электрич. нагрев и особый калориметр, изолированный вакуумом и окруженный Cu-ширмами, т-ра которых поддерживалась равной т-ре калориметра. Описано особое вакуумное уплотнение калориметра. Измерена теплоемкость KCl в интервале 12—300° K и вычислена энтропия при стандартной т-ре (298,16° K). Показано, что KCl может быть использован в качестве образцового в-ва для установления единообразия в измерениях теплоемкости и энтропии. Э. Ч.

62012. **Определение точек плавления и проверка термометров.** Вестербург (Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Selbsteichung des Thermometers. Westerburg G.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1954, **94**, № 42, 1022—1024 (нем.)

Изложены причины необходимости проверки и калибровки термометров, применяемых при определении точек плавления органич. в-в. Даны рекомендации относительно выбора сосудов для исследуемого в-ва, термостатов, калибровочных в-в. И. С.

62013. **Э. д. с., связанные с неоднородностью материалов, используемых в термоэлектрических термометрах.** Фускилло (Inhomogeneity e. m. f. s in thermoelectric thermometers. Fuschillo N.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 4, 133—136 (англ.)

62014. **Изготовление химического пирометра и способы его использования.** Ван Энь-чжан (化學高溫筆的製造和使用方法·王恩璋), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 83, 84 (кит.)

62015. **Два типа регуляторов и прецизионное управление температурой гелиевой ванны.** Соммерс (Two types of regulators and the precision control of helium bath temperature. Sommers H. S., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 8, 793—798 (англ.)

62016. **Усилитель для термоэлектрических батарей.** Рекар (Amplificateur pour piles thermoelectriques. Recart Lucienne), Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 504—507 (франц.)

Кратко описан простой усилитель для термоэлементов с модулированной частотой 3 *гц* и нижним пределом чувствительности ≈10^{-9} *в*. Е. П.

62017. **Усовершенствование электролитического прибора для обессоливания.** Симмондс (Improved electrolytic desalter. Simmonds David H.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 7, 1253—1254 (англ.)

Изменена конструкция электролитич. прибора для обессоливания (Astrup T. и др., Acta chem. scand., 1951, 5, 1343; Dent C. E., «Recent advances in clinical pathology». ed. Dyke 2nd ed. p. 252, London, Churchill, 1952). Усиление водяного охлаждения камеры катода позволяет при необходимости повысить плотность тока. Новая конструкция анода исключает возможность образования воздушных пробок и позволяет визуально наблюдать течение анолита. Целлулоидная полупроницаемая мембрана заменена на целлулоидную трубку. Электрич. питание прибора осуществляется от источника постоянного тока напряжением 200 *в* через переменное сопротивление. Усовершенствованный прибор позволяет обессолить 10 *мл* 1%-ного р-ра NaCl за 65 мин. при т-ре анолита ≤28,5°. А. Б.-З.

62018. **Адсорбция насыщенных и ненасыщенных паров на различных адсорбентах.** Флумиани, Руждич, Белия (Адсорбциjа на заситени и незаситени пари на различни адсорбенти. Flumiani G., Ruždié I., Belia B.), Годишен зб. филоз. фак. Ун-т Скопjе, Природно-матем. одд., 1953, **6**, № 5, 1—10 (макед.; рез. нем.)

Описан простой вакуумный прибор для гравиметрич. измерения адсорбции насыщ. паров, находящихся в контакте с жидкой фазой, на различных порошкообразных адсорбентах. Прибор состоит из термостатированных испарительного и адсорбционного сосудов; последний присоединяется на смазываемых графитом или тальком шлифах и легко снимается для взвешивания после адсорбции. З. В.

62019. **Исследование адсорбции паров на кварце. Сообщение I. Методика исследования изотерм адсорбции.** Сарахов А. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 1, 5—11

Описаны конструкция и методы проверки построенной автором прецизионной адсорбционной установки, пригодной для исследования адсорбции паров на непористых адсорбентах с уд. поверхностью ~1 *м²/г*, состоящей из крутильных коромысловых микровесов с чувствительностью $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ *г* при нагрузке в 1 *г*, и криостата для изменения давления пара адсорбата с автоматич. регулировкой т-ры в интервале от —150 до +50° с точностью ± 0,005°. В установке исключено действие паров ртути и вакуумной смазки на адсорбент. З. В.

62020. **Автоматический мостик для определения электропроводности при хроматографических анализах.** Де-Вердиэр, Шёберг (An automatic conductivity bridge for chromatographic analyses. De Verdier Carl-Henric, Sjöberg C. Iwar), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1161—1168 (англ.)

62021. **Улучшенный радиочастотный метод (R, R_f) для определения положения зон на бумажных хроматограммах.** Блейк (Rectified radio-frequency method (R. Rf.) of zonelocation for paper chromatography. Blake G. G.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 562—565 (англ.; рез. нем., франц.)

В предлагаемом методе используется ток смещения в конденсаторе, образованном участком бумажной хроматограммы и двумя приложенными к нему электродами. Этот конденсатор является емкостным элементом схемы колебательного контура, частота которого реагирует на изменение состава в-в, сорбированных бумагой. Кратко перечисляются приложения того же метода, разрабатываемого автором, начиная с 1936 г., для различных областей хим. анализа (Blake G. G. Conductimetric analysis at radio-frequency. Chapman and Hall, 1950, New York, Chemical Publishing Co., 1952; J. Sci. Instr., 1947, **24**, 101. В. А.

62022. **Усовершенствованный фотоседиментометр.** Телле (Ein verbessertes Photo-Sedimentometer. Telle O.), Chem. Ingr Techn., 1954, 26, № 12, 684—686 (нем.)

Вследствие введения механич. устройства, позволяющего перемещать фотоэлектрич. приемник по высоте кюветы с исследуемой суспензией, время, необходимое для проведения анализа, с помощью описанного ранее фотоседиментометра (Telle O., Tonind.-Ztg. keram. Rdsch., 1952, 76, 369—373) сокращается до 30 мин. Исследование распределения по размерам частиц у

ряда фракций талька показало хорошее совпадение результатов, полученных с помощью нового прибора, старого фотоседиментометра и седиментометра с пипеткой по Андреазену. В. Б.

62023. Простой эбуллиометрический метод с применением вспенивающих веществ. I. Растворитель — вода. Полидоропулос (Simple ebulliometric method with the aid of foaming substances. I. Water as solvent. Polydoropoulos C. N.), Chemistry and Industry, 1954, № 33, 1000—1002 (англ.)

Прибор состоит из колбы емкостью 250 *мл* холодильника и термометра с делениями в 0,01°, шарик которого помещается в стеклянной трубке и нагревается пеной р-рителя. В качестве вспенивающих в-в применяли стеарат натрия (оптимальная конц-ия 0,02%) или эквивалент обычного мыла, рыбий клей (0,1%), сапонин (0,02%) и моющее средство «типол» (0,05%). После достижения постоянной т-ры прибавляют через холодильник испытуемое растворимое в-во. Через 1—4 мин. т-ра опять становится постоянной и из ΔT вычисляют мол. вес по известной ф-ле. Среднее отклонение +3,2%. В. М.

62024. Проверка и усовершенствование весового метода определения запыленности. Спурный, Билек, Шимова, Наушова (Přezkoušení a doplnění vážkové methody na stanovení prašnosti. Spurný Květostoslav, Bílek Pravoslav, Šímová Helena, Naušová Jana), Pracovní lékař., 1954, 6, № 2, 88—93 (чеш.; рез. русс., англ.)

Показано, что в качестве фильтра могут служить хлопчатобумажная и стеклянная вата, причем первая обладает лучшей фильтрующей способностью, однако является менее стерильной, так как содержит в себе больше посторонних частиц. Последняя удерживает в себе захваченные частицы слабее и поэтому более удобна при определении среднего размера частиц пыли, распределения частиц по размерам и т. д. В. С.

62025. Простой метод измерения поверхности тонких порошков по их проницаемости для воздуха. Камак (Simple air-permeability method for measuring surface areas of fine powders. Kamack H. J.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 10, 1623—1630 (англ.)

Порошок помещается между двумя проницаемыми для воздуха перегородками в трубке диам. ~13 *мм*, соединенной с U-образным манометром, в одном колене которого предварительно создан вакуум. Затем это колено соединяется с атмосферой и манометрич. жидкость продавливает воздух из второго колена через исследуемый порошок. Время выравнивания жидкости в коленах манометра позволяет вычислить пористость порошка. Приведены расчетные ф-лы. Способ применим при среднем размере частиц $d<30\ \mu$ и особенно удобен при $0{,}2\ \mu<d<5\mu$. В. Д.

62026. Микроскопический метод измерения толщины мелких частиц. Робинс (A microscope method of measuring thicknesses of fine particles. Robins W. H. M.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl., № 3, S189—S192 (англ.)

62027. Шаблон с профилями частиц для повышения точности при измерении профиля частиц неправильной формы с помощью микроскопа. Уотсон, Малфорд (A particle-profile test strip for assessing the accuracy of sizing irregularly shaped particles with a microscope. Watson H. H., Mulford D. F.) Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl., № 3, S105—S108 (англ.)

62028. Сервомеханизм для исследования самогашения газовых разрядов в трещинах диэлектриков. Роджерс, Пейдж, Гаррисс (A servo-mechanism for the study of self-extinction of gaseous discharges in cavities in dielectrics. Rogers E. C., Page E. B., Harriss V. G.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 1, 7—10 (англ.)

Описана электрич. схема для автоматич. регистрации падения потенциала разряда в газо-полных трещинах диэлектриков. Проведено исследование образца поливинилхлорида с искусственными трещинами. А. Б.-З.

62029. Источник постоянного тока для кулометрического титрования. Лингейн (Constant current source for coulometric titrations. Lingane James J.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 6, 1021—1022 (англ.)

Подробно описана схема для получения стабилизированного тока (1—100 *ма*) с точностью ±0,01% в течение нескольких часов. Схема состоит из обычного выпрямителя переменного тока, питаемого через стабилизированный трансформатор. Ток от выпрямителя проходит через 2 последовательно соединенных сопротивления R_1 и реостат R_3. Параллельно с R_1, падение потенциала на котором составляет 1,5 *в*, включена сухая батарея на 1,5 *в*. Разность потенциалов между R_1 и батареей, возникающая при изменении тока в ячейке для титрования, усиливается электронным усилителем и подается на сервомотор, который изменяет величину сопротивления реостата R_3 и тем самым приводит ток к первоначальному значению. А. Б.-З.

62030. Автоматический кулометрический титрометр. Бетт, Нок, Моррис (An automatic coulometric titrimeter. Bett N., Nock W., Morris G.), Analyst, 1954, 79, № 943, 607—616 (англ.)

62031. Видоизмененная аппаратура для амперометрического титрования без агарового мостика. Сигерс, Фредиани (Modified amperometric titration apparatus which eliminates agar bridge. Seagers W. J., Frediani H. A.), Analyt. Chem. 1954, 26, № 6, 1098 (англ.)

Сконструирована стеклянная ячейка диам. 60 и высотой 120 *мм* с Pt-электродами. Анод размером 15 × 50 × 0,05 *мм* изогнут по форме внутренней поверхности ячейки. Вращающийся катод изготовлен из проволоки с двумя лопастями, расположенными выше электрода. Вращение катода осуществляется мотором, скорость вращения которого регулируется в пределах 400—700 об/мин. Определение потенциалов электродов проводится ранее описанным методом (Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography. Vol. II. 2nd ed. New York, Interscience Publishers, 1952, 888 p.) или при помощи ртутного или каломельного электродов. Схема питания ячейки, описанная ранее (Groves L. G., King J., J. Soc. Chem. Ind., 1946, 65, 320), позволяет работать при токах 0—100, 0—200, 0—300 *ма*. А. Б.-З.

62032. Определение зависимости между сопротивлением и концентрацией растворов при помощи прибора для высокочастотного титрования. Накано (抵抗型高周波滴定裝置による數種の物質の抵抗値と濃度との間の關係について。中埜邦夫)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 2, 172 (япон.)

В приборе для титрования типа сопротивления окончательную величину сопротивления получают от каждого соединения, если размеры применяемых мензурок и кол-во р-ра остаются неизменными. Откладывая на графике величины сопротивления в зависимости от конц-ий, получают кривую с минимумом и максимумом. Приводятся кривые для NaOH, HCl и NaCl.

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 15, 7264. K. Yamasaki

62033. Новый прибор для высокочастотного титрования. Накано (抵抗値にて測定する高周波滴定裝置の作製。中埜邦夫)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 3, 227—229 (япон.)

Описание прибора для ВЧ-титрования при частоте 1 *Мгц*.

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 18, 9183. K. Yamasaki

62034. Абсорбциометр для двуокиси азота. Синкинсон (A nitrous fume absorptiometer. Sinkinson D. V.), Chemistry and Industry, 1954, № 33, 1003—1004 (англ.)

Описан фотоэлектрич. прибор для определения NO_2 в воздухе. Чувствительность прибора 5 γ/*л*. А. С.

62035. Газоанализаторы непрерывного действия. Энгельхардт, Бёнхофф (Kontinuierliche Gasanalysengeräte. Engelhardt H., Bönnhoff H.), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 12, 222—223 (нем.)

Описан ряд газоанализаторов непрерывного действия. Прибор «Магнос» работает по принципу «магнитного ветра» и служит для определения O_2 в интервале 90—100% или 0—2% в воздухе или горючих газах. Действие прибора «Урас» основано на измерении разности т-р между снабженными источниками ИК-излучения камерой, заполняемой определяемым газом и камерой сравнения, через которую пропускают смесь газов; прибор применен для определения CO, $Ni(CO)_4$, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2, NO и NO_2, окиси этилена, бутадиена, ацетона, C_2H_5OH, C_6H_6, этилбензола и диметилового эфира в интервале 0—0,005% и 0—100%. Действие прибора «термофлакс» основано на изменении т-ры, а «электрофлакс» и «баллифлакс» — на изменении электропроводности вследствие хим. р-ций определяемого комплексона газовой смеси. Приборы применимы для определения 10^{-4}—10% O_2, водяного пара, H_2S, SO_2, HCN, NH_3, CO_2, N_2 и т.д. Т. Л.

62036. Инфракрасная спектроскопия как вспомогательное средство химической техники. Янке, Киндлер (Die Infrarotspektroskopie als Hilfsmittel der chemischen Technik. Jancke Hans, Kindler Heinrich), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 24—30 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв. А. С.

62037. Стеклянный регулятор давления. Ниппольдт, Полман (All-glass pressure regulator. Nippoldt B. W., Pollman G. J.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1526—1527 (англ.)

62038. Опыты с усовершенствованной колбой Клайзена. Добровский (Erfahrungen mit dem verbesserten Claisenkolben. Dobrowsky Alfred), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, **10**, № 1, 7—10 (нем.)

На основании результатов опытов по вакуумной перегонке различных жидкостей делается вывод о преимуществах модификации колбы Клайзена, ранее предложенной автором (РЖХим, 1956, 19705, 40044). По мнению автора, нельзя считать, что щел. р-ры более склонны к задержке кипения, чем кислые. Согласно приближенному расчету лишь 2% подводимой энергии затрачивается на механич. работу выброса вверх жидкости из перегонной колбы. В. В.

62039. Метод непрерывной исчерпывающей экстракции алкалоидов, глюкозидов и барбитуратов. Новый аппарат. Видоизменение хода экстракции по Стасу-Отто-Ожье-Кону-Абресту. Фасси (Método de extracción continua de alcaloides, glucósidos y barbitúricos por agotamiento. Nuevo aparato. Modificación a la marcha extractiva de Stas-Otto-Ogier-Kohn-Abrest. Fassi Agustin M.), Rev. Asoc. bioguím. argentina, 1954, **19**, № 92, 78—84 (исп.; рез. англ., франц., нем.)

62040. Сублимационный аппарат для быстрых разделений. Пайно, Зерунг (A sublimation apparatus for rapid separations. Pino Lewis N., Zehrung Winfield S.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 9, 476 (англ.)

62041. Недорогое приспособление к микрометрическому шприцу для полуавтоматической дозировки малых капель. Джонс, Лоу (An inexpensive addition to a micrometer syringe for the semi-automatic production of small measured drops. Jones G. D. Glynne, Lowe H. J.), Lab. Practice, 1956, **5**, № 2, 69, 77 (англ.)

Электромагнит с помощью механич. системы связан с зубчатым хромовым колесом (104 зуба), которое в свою очередь связано осью с головкой винтового микрометрич. шприца. Каждое включение электромагнита поворачивает колесо на 1 зуб и тем самым выдавливает из шприца через обычную иглу для подкожного впрыскивания 0,096 *мкл* жидкости. А. Б.-З.

62042. Прецизионный шприц из металла и стекла с прокладками из тефлона. Робинсон (Precision metal and glass syringe with teflon gaskets. Robinson C. V.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1100 (англ.)

62043. Бюретка для хранения растворов, окисляющихся на воздухе. Хамлин (A simple storage burette for air-sensitive solutions. Hamlin A. G.), Analyst, 1955, **80**, № 956, 843—845 (англ.)

Принцип действия бюретки заключается в том, что р-р окисляющегося на воздухе в-ва хранится в сосуде Дьюара под слоем более легкой защитной жидкости. Дозирование осуществляется вытеснением первого в-ва из сосуда Дьюара через трубку, опущенную до его дна, защитной жидкостью, кол-во которой отмеривается с помощью обычной бюретки, герметично соединенной с сосудом Дьюара. Л. У.

62044. Высокоселективный камертонный фильтр для низких частот. Посс (Highly selective low-frequency tuning-fork filter. Poss H. L.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 3, 299—300 (англ.)

Описаны камертонные фильтры с резонансной частотой 30 *гц*. Ширина полосы пропускания фильтра между точками половинной мощности 0,004 *гц*. В. Ш.

62045. Циклонный водоотделитель. Годридж, Терлоу (A water-separating cyclone. Godridge A. M., Thurlow G. G.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 7, 258 (англ.)

62046. Новый тип барокальцинометра. Шикула Я., За соц. с.-х. науку (Прага), сер. А, 1954, № 1, 20—30

Описывается прибор для определения содержания в почве углекислых солей кальция. Принцип действия прибора основан на измерении давления углекислого газа, выделяющегося из навески почвы под действием соляной к-ты. Измерение давления производится с помощью манометра Бурдона. Шкала дает непосредственно процентное содержание углекислых солей. Предлагаются две модификации прибора для лабор. и полевых измерений. Производительность прибора >100 образцов в день. Приводятся таблицы поправок на изменение т-ры и атмосферного давления. М. К.

62047. Характеристики дисковой центрифуги. Ояма, Иноуэ (On the characteristics of the disc-type centrifuge. Oyama Yoshitoshi, Inoue Ichiro), J. Scient. Res. Inst., 1953, **47**, Dec. 205—215 (англ.)

62048. Усовершенствованное электронное реле без подвижных механических деталей. Эйнхорн (An improved electronic relay with no mechanical moving parts. Einhorn S. C.), Rev. Scient Instrum., 1954, **25**, № 4, 396—397 (англ.)

Описано ламповое реле, управляющее посредством электромагнита ртутным выключателем. Реле может управляться сигналами обеих полярностей, для чего предусмотрен спец. переключатель. Реле работает непосредственно от сети. Б. Ж.

62049. Регулируемый усилитель-гальванометр. Битти, Кони (A tuned galvanometer amplifier. Beat-

tie J. R., Conn G. K. T.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 9, 888—891 (англ.)

Измерение малых отклонений гальванометра, включенного в электрич. цепь с термопарой производится с помощью фотоэлемента, освещенность которого изменяется при повороте подвижной системы гальванометра. Фототок преобразуется в переменный ток и усиливается. Прерывание сигнала, подаваемого на фотоэлемент, производится с помощью отрицательной обратной связи, при которой часть тока из цепи фотоэлемента подается в цепь с гальванометром. При этом гальванометр из крит. режима переводится в режим демпфированного резонанса. Резонансная частота определяется обратной отрицательной связью и может регулироваться в пределах 1—3 *гц*. Коэфф. усиления усилителя по напряжению порядка 10^6 (замеряют э. д. с. термопары 10^{-9} *в*). Стабильность в течение нескольких часов в пределе 1%. Н. А.

62050. **Усовершенствованный прибор для нанесения покрытий методом макания. Робертс, Пайзер** (Improved dip coater. Roberts A. G., Pizer R. S.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 4, 790 (англ.)

Кратко описано приспособление для нанесения покрытий на поверхность образцов методом макания. Вращение и колебания плоских образцов при их окунании в жидкость устраняются латунной направляющей, что позволило значительно уменьшить размер ванны. А. Б.-З.

62051 К. **Измерительные приборы и защитное оборудование в вакуумной технике. Антал** (Vákuumtechnikai, mérőműszerek és védelmi berendezések. Antal János. Budapest, 1955, 41 l.) (венг.)

См. также: Электронограф 60876. Выращивание кристаллов 60950. Диэлектрич. прочность 60980. Плотности жидкостей 61010. Опред. катионов в жидкостях 61810. Вязкость 64004. Опред. pH 64007, 64023. Хроматограф. анализ газов 61800. Отбор проб 61881. Дозирование 64020. Анализ органич в-в 61888, 61893, 61908. Газоанализатор 64006. Электрофорез 17863Бх, 17864Бх. Фотосинтез 18240Бх. Неорганич. анализ 64005. Прибор для коррозионных испытаний 63862. Др. вопр. 63983. Печь для высокотемпературных рентгенографических исследований 62333.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

62052. **Развитие химической промышленности в шестом пятилетии. Милованов А. П.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 3—7

Обзор достижений хим. пром-сти СССР в пятом пятилетии и задачи ее в шестом пятилетии. Г. Р.

62053. **28-й Международный конгресс промышленной химии. Назаров И. Н., Каверзнева Е. Д.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 101—103

Обзор докладов, прочитанных на конгрессе в Мадриде, и в частности докладов, посвященных исследованию и использованию природных и с.-х. ресурсов Испании. Приведен также обзор состояния хим. пром-сти Испании. Г. Р.

62054. **Химическая промышленность Италии. Масанов Н. И.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 89—94

Обзор. Сырьевые ресурсы, развитие, современное состояние и ассортимент продукции хим. пром-сти и пром-сти искусств. волокна Италии. Приведены данные о росте произ-ва основных хим. продуктов, N-удобрений, неорганич. ядохимикатов и пигментов, а также некоторых продуктов органич. синтеза и красителей. Г. Р.

62055. **Физические, технические и химические проблемы ядерной энергии. Нод е** (The physical, engineering and chemical problems of nuclear energy. Naudé S. M.), S. Afric. Mining and Engng J., 1954, 65, № 3212, 5, 7, 9 (англ.)

Краткий очерк. В. Ш.

62056. **Новые химические продукты. Пуч** (Nuevos productos químicos. Puig Ignacio), Ibérica, 1953, 18, № 266, 255—261 (исп.)

Обзор. Новые продукты различных английских и американских фирм: препарат для борьбы с грызунами, действующий не менее 48 дней; электроизоляционный материал, выдерживающий т-ру 400—800° и напряжение до 15 *кв*; синтетич. глицерин и многоатомные спирты; синтетич. жиры и масла, смазки и детергенты; ядовитый газ, проникающий сквозь кожу и слизистые оболочки и действующий на нервную систему («нервный газ»); материалы для пропитки дерева; синтетич. драгоценные камни; Cl_2F_2 (жидкость для холодильников, негорючая, нетоксичная, не имеющая запаха) и водорастворимая краска для зданий на основе синтетич. смол. З. Б.

62057. **О применении кислорода в химических реакциях. Вурстер** (Über die Verwendung von Sauerstoff für chemische Reaktionen. Wurster C.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 1, 1—8 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор применения кислорода в хим. пром-сти: для получения хлора путем каталитич. окисления HCl, окисления серного колчедана или элементарной S, каталитич. окисления NH_3, окисления предельных углеводородов до олефинов, ацетальдегида до уксусной к-ты или уксусного ангидрида. Библ. 27 назв. В. К.

62058 К. **Общая химическая технология. Раздел технологии неорганических производств. Вейгнер** (Obecná chemická technologie. Anorganická část. Weigner Jaromir. Praha, SNTL, 1955, 126 s. il., 9, 20 Kčs) (чеш.)

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

62059. **Завод элементарной серы производительностью 45 *т/сутки*. Тайен** (Silvertip sufur plant. Wyoming plant recovers 45 tons of elemental sulfur daily. Tiehen J. A.), Oil and Gas J., 1954, 53, № 11, 86—89 (англ.)

Описаны применяемые на з-де в Силвертип (шт. Вайоминг) схемы очистки нефтяного газа, содержащего 27,5—30% H_2S и 2—6% CO_2 водн. р-ром моноэтаноламина и получения S из газов десорбции, содержащих 87% H_2S, 13% CO_2 и углеводородов $\leqslant$0,1%. Примененный метод (видоизмененный способ Клауса) — сжигание $^2/_3$ H_2S в SO_2 в котле-утилизаторе с последующей 2-ступенчатой каталитич. р-цией SO_2 с остальным H_2S. Г. Р.

62060. Обжиг серного колчедана по методу «Fluo—Solids». Проблемы дробления и обжига руды с низким содержанием серы в заводских условиях. Гулд (Fluo-Solids roasting of sulphur ore. Plant operation and its problems in the crushing and roasting of low grade sulphur ore. Gould A. J.), Mining Congr. J., 1955, **41**, № 6, 70—73 (англ.)

Описание операций измельчения и обжига серного колчедана (СК) с низким содержанием S (12—18%) на новом сернокислотном з-де в США. Добыча СК для з-да производится 7 месяцев в году с образованием запаса на зимние месяцы. При руднике СК подвергается дроблению до определенного размера с целью обогащения и предохранения от слеживания и самовозгорания при хранении в кучах. Дальнейшее дробление и измельчение СК производится на з-де в щековых дробилках (в три стадии) и в стержневых мельницах до помола: 20% 10 меш, 53% 10—48 меш, 23% 48—200 меш и 4% выше 200 меш. Измельченный СК поступает по конвейеру в печь, представляющую стальной вертикальный цилиндрич. реактор с кирпичной теплоизоляцией и огнеупорной футеровкой. Поступающий в реактор из воздушной камеры через отверстия в плите фундамента воздух создает псевдоожижение поступающего сверху СК. Воздух подается с 70%-ным избытком (относительно теоретически необходимого). В процессе сгорает 98% S; конц-ия SO_2 в отходящих газах 12%. Газ, выходящий из реактора, охлаждают, очищают от пыли и направляют на контактирование. Приводятся данные по мощности з-да, кол-ву и размерам основного оборудования, температурному режиму и схеме автоматич. контроля процесса обжига измельченного СК.
П. П.

62061. Обжиг маркизита в псевдоожиженном слое в полузаводском масштабе. Капчинский (Fluidyzacyjne spalanie markazytu na skalę półtechniczna. Kapczyński J.), Przem. chem., 1954, **10**, № 9, 479—481 (польск.; рез. англ., русс.)

Для обжига в непрерывно действующей установке применялся марказит (I), содержащий 33—46% S и 3—5% H_2O. В печь подавался I в кол-ве 20—90 *кг/час*. Р-ция начиналась при т-ре>700—800° (разжигание печи производилось дровами). Рабочая т-ра печи (зависящая главным образом от загрузки) иногда была >900°. Степень обжига I высокая при соответственном выборе режима. Содержание S в огарках 1—1,5% (при максим. загрузке — до 2,5%). При более интенсивном процессе и большем различии в размерах зерен I содержание S в пыли доходит до 4%. Конц-ию SO_2 в газе можно произвольно изменять в широких границах. При обжиге I этим методом возможно доводить нагрузку печи до 31 200 *кг/м²* в сутки.
S. A. Sommer

62062. Развитие производства серной кислоты за последние тридцать лет. IX. Обработка огарков, рекуперированных пылей и отходов производства. Пэкье (Evolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années. IX. Traitement eventuel des cendres, des poussieres recuperees et des residus de fabrication. Pacquiez P.), Ind. chim., 1956, **43**, № 462, 9—23 (франц.)

Описаны агломерация огарка, переработка пыли, извлечение Se из шлама и материалы для аппаратуры и хранилищ. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 40081.
Г. Р.

62063. Получение серной кислоты по методу мокрого катализа. Амелин А. Г., Баранова А. И., Васильев Б. Т., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 453—457

Приведены результаты лабор. и полузаводских опытов по конденсации SO_3 и H_2O в барботажных аппаратах (БА). На установке производительностью 2 *т/сутки* газы, содержащие 6,5% SO_3 и 9% H_2O, проходили последовательно 3 вертикальных БА, снабженных холодильниками; степень конденсации составляла 99,8%; конц-ия H_2SO_4 (I) в 1-м БА 95,5%. Конденсатор производительностью 10 *т/сутки* представлял собой горизонтальный стальной барабан с кислотоупорной футеровкой, разделенный 2 перегородками на 3 камеры, которые газ проходил последовательно, барботируя через I, протекающую противотоком из одной камеры в другую через отверстия в перегородках. Для снижения т-ры в камеры подавалась вода, которая при высокой т-ре к-ты испарялась, поглощая большое кол-во тепла; пары воды выбрасывались в атмосферу с отходящими газами; конденсация I 99,2—99,5%. Ввиду неравномерного охлаждения газа (напр., у стенок или при нарушении режима т-ры) образующийся туман необходимо улавливать в электрофильтре, после которого суммарная конденсация I достигает 99,8—99,9%. При конденсации I в насадочной башне, орошаемой I, одновременно образуется туман I, улавливаемый затем в электрофильтре. Приведена схема промышленной установки для произ-ва 92,5—95%-ной I из H_2S по методу мокрого катализа. См. также РЖХим, 1956, 55003; 55004.
Г. Р.

62064 П. Способ стабилизации серного ангидрида. Леминигер, Козак, Сегноутка, Мецль (Způsob stabilisace kysličníku, sirového. Leminger Otakar, Kozák Ctibor, Sehnoutka Josef, Mecl Jaroslav). Чехосл. пат 83879, 1.05.55

Пары SO_3 (I), полученные путем нагревания технич. I (или олеума), пропускают через перегреватель (изготовленный из железа) при т-ре ~130° с целью деполимеризации, после чего направляют в железный холодильник для конденсации. Образующийся моногидрат I стекает в мерник, снабженный двойной рубашкой для охлаждения или нагрева, куда одновременно пропускается стабилизатор ($SOCl_2$) из 2-го мерника с такой скоростью, чтобы в 1-м мернике образовался р-р стабилизатора требуемой конц-ии. Охлаждение I необходимо регулировать так, чтобы в месте его смешения со стабилизатором удерживалась т-ра ~30°. Полученный описанным способом (с добавлением 5% $SOCl_2$) стабилизированный I твердеет при ~0,3°; при т-рах выше 5° в жидком виде (при отсутствии влаги) I устойчив при продолжительном хранении.
И. Л.

См. также: 60652, 62346, 62369, 62505, 62550, 62570, 62600, 63941, 63944.

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

62065. История Хожовских заводов азотной промышленности. Яцкевич (Historia Chorzowskich Zakładów Azotowych. Jackiewicz W.), Przem. chem., 1955, **11**, № 11, 600—605 (польск.)

62066. Новое направление в производстве HNO_3.— (New trend in HNO_3 plants.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 1, 274—277 (англ.)

Приведена схема з-да Mississippi River Chemical Co. в Селма (Миссисипи, США), на котором установлен 1 агрегат производительностью 220 *т/сутки* HNO_3 (100%-ной). Особенностью агрегата являются 2 турбокомпрессора с непосредственным приводом от газовой и паровой турбин; производительность каждого компрессора 340 *м³/мин* воздуха под давл. 8,4 *ати*, что составляет <60% потребного кол-ва. Газовая турбина, имеющая 11 ступеней, дает 66% энергии, необходимой для сжатия воздуха и работает со скоростью 6500 об/мин на отходящих из абсорбционной колонны газах с давл. 5,6 *ати*, подогретых до 480° в теплооб-

меннике после контактного аппарата горячими нитрозными газами; т-ра отходящих из турбины газов 175°, противодавление равно 0. Расход электроэнергии (нетто) 160 *квт-ч* на 1 *т* HNO_3 (100%-ной). Г. Р.

62067. Определение коэффициентов скорости абсорбции окислов азота водными растворами азотной кислоты в механических абсорберах. Ганз С. Н., Локшин М. А., Каптурова С. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 8, 831—840

Размеры горизонтальных механич. абсорберов для переработки окислов азота в HNO_3 (I) могут быть рассчитаны при помощи ф-л, объединяющих основные факторы, влияющие на процесс поглощения окислов азота водн. р-рами I. Эти же ф-лы дают возможность учесть влияние основных факторов на кинетику процесса. Приведены расчетные формулы. Библ. 18 назв. Ю. М.

62068. Производство и потребление аммиака в Канаде. Браун, Стюарт (Production and consumption of ammonia in Canada. Brown E. C., Stewart A. R.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 12, 58—62 (англ.)

Описана история азотной пром-сти и современное состояние произ-ва синтетич. NH_3 в Канаде с указанием методов получения H_2 и синтеза NH_3 на действующих и строящихся з-дах. Указаны новые крупные потребители NH_3: 1) произ-ва полупродуктов для найлона, синтетич. алюмосиликатных катализаторов для получения высокооктанового бензина, этаноламинов и полупродуктов для искусств. смол; 2) цветная металлургия — для извлечения Ni из рудных концентратов (при этом получается большое кол-во сульфата аммония (сбыт которого ограничен) и пирротина; 3) произ-во сульфитной целлюлозы; 4) для расширения произ-ва HNO_3, потребление которой возросло в связи с применением её для обработки урановых концентратов. Г. Р.

62069. Пуск нового аммиачного завода.—(New ammonia process starts up.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 4, 126 (англ.)

Описано произ-во синтетич. NH_3 на з-де в Виксбурге, США. См. также РЖХим, 1955, 12026. Г. Р.

62070. О действии щелочей в катализаторах для разложения аммиака. Бурдезе (Un particolare aspetto dell'azione degli alcali nei catalizzatori per la dissociazione dell'ammoniaca. Burdese Aurelio), Chimica e industria, 1955, **37**, № 8, 609—615 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Приведен обзор по вопросу о роли щелочей в промышленных катализаторах с 2 промоторами и результат исследований каталитич. активности частично восстановленных твердых р-ров K_2O 11 $(Al, Fe)_2O_3$ в сравнении с обычными Fe-катализаторами. Кол-ва разложенного NH_3 в обоих случаях являются величинами одного порядка, хотя процессы должны быть представлены различными кинетич. ур-ниями. Для указанных твердых р-ров вычисленная величина кажущейся энергии активации ниже и изменяется от 32 до 24 *ккал* (10—35 мол.% $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$) в зависимости от кол-ва находящегося в р-ре феррита. Для указанных составов кислород можно удалить частичным восстановлением, причем Fe (III) постепенно переходит в Fe (II) без заметного изменения кристаллич. структуры; образование неплотной решетки и, следовательно, активных центров с высокой энергией может объяснить повышенную активность указанных твердых р-ров даже при отсутствии металлич. Fe. Предложена гипотеза, что фазы этого типа в Fe-катализаторах могут быть носителями, обладающими также собственной каталитич. активностью. Библ. 41 назв. Г. Р.

62071 П. Метод и установка для получения окислов азота. Линдсей, Хендриксон (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoffoxyden. Lindsay Wesley N., Hendrickson William G.) (Food Machinery and Chemical Corp.). Пат. ФРГ 924566, 3.03.55

Для получения окислов азота из смеси газов, содержащей N_2, O_2, CO_2 и водяные пары, нагретую смесь пропускают через твердый зернистый поглотитель (П) (силикагель, активированный Al_2O_2), способный адсорбировать преимущественно пары H_2O, который уже на предыдущей ступени цикла поглощал пары H_2O. Газы затем приводят в контакт с охлаждающей жидкостью, благодаря чему они отдают часть своей влаги. Для окончательного высушивания газы пропускают через П, осушенный горячими газами в 1-й ступени и затем охлажденный. Высушенные газы окисляют, переводят NO в NO_2, снова охлаждают до т-ры, при которой действует твердый П, и пропускают через твердый зернистый П, преимущественно адсорбирующий NO_2. Адсорбированная NO_2 в следующей ступени цикла удаляется из П горячими газами. Во всех стадиях процесса П поддерживается газами в псевдожидком состоянии и находится все время в кругообороте. Е. Б.

62072 П. Усовершенствование в производстве гидразина (Perfectionnèments à la fabrication d'hydrazine.) [Olin Industries, Inc.]. Франц. пат. 1080894, 14.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 93 (франц.)]

$N_2H_4H_2O$ вводят в контакт с NaOH в кол-ве 1 моль NaOH на каждый моль H_2O, который требуется отнять у $N_2H_4H_2O$. Систему поддерживают в жидком состоянии при т-ре $\geqslant 60°$ и N_2H_4 отделяют от образовавшегося моногидрата NaOH. Ю. М.

62073 П. Система реактора для получения гидразина. Николайсен, Фелгер (Hydrazine reactor system. Nicolaisen Bernard H., Felger James N.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США, 2715061, 9.08.55

Аппаратура для получения гидразина р-цией водн. р-ра NH_2Cl с NH_3 (жидким и газом) состоит из расположенных на одном уровне бака — испарителя NH_3, снабженного нагревателем, и загрузочного бака (ЗБ), снабженного магистралью для подачи NH_3 (жидк.). Оба бака соединены между собой линиями в нижней и верхней зонах каждого бака, благодаря чему уровень NH_3 (жидк.) в обоих баках одинаковый, а пар NH_3 над жидкостью из одного бака может поступать в другой бак. Верхняя и нижняя зоны ЗБ соединены магистралями со смесителем, к которому могут подаваться жидкий и газообразный NH_3; смеситель снабжен линией для введения в него водн. р-ра хлорамина и отвода полученной смеси. С ЗБ соединено устройство для контроля уровня жидкости, действующее на клапан в линии между ЗБ и смесителем. Кроме того, имеются теплорегулирующие устройства, реагирующие на изменение т-ры получающейся смеси. В. Ш.

См. также: 62034, 62558, 62568, 63828.

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

62074. Удельные расходы в производстве соды. Петеу (Consumuri specifice in industria sodei. Peteu I.), Rev. chim., 1955, **6**, № 3, 125—132 (рум.; рез. русс.)

Приведены расчеты расходов NaCl, NH_3, $CaCO_3$ и топлива для произ-ва кальцинированной соды аммиачным способом. Я. М.

См. также: 64013, 64049.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

62075. Обработка цинвальдита для получения солей лития. Шнейдер (Zpracováni cinvalditu na lithné soli. Schneider Jaroslav), Chem. prümysl, 1955, 5, № 8, 320—323 (чеш.)

Обзор. Рассмотрены состав и методы обработки сырых Li-содержащих солей. Переработка цинвальдита (Ц): смесь флотированного Ц (содержащего в %: Li_2O 2,7, K_2O 10,8, SiO_2 46,6, F 6,7, FeO 7,9, Al_2O_3 23,0, MnO 1,7) и K_2SO_4 (I) при соотношении компонентов 10 : 3,5 разлагают при 900—935°. При этом в Ц Li замещают на K. 1 вес. ч. разложенной смеси при кипячении и перемешивании обрабатывают 3 вес. ч. вторичного экстракта, добавляя твердый KOH (для поддержания pH р-ра 7,5—8) и небольшое кол-во твердого $KMnO_4$ (для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}), избыток которого восстанавливают CH_3OH. Р-р отсасывают и осадок подвергают вторичной экстракции таким же кол-вом дистилл. воды. При упаривании р-ра (с 3 до 0,8 вес. ч.) выпадают кристаллы I; после охлаждения р-ра выпадает основная часть I (которую после фильтрации и сушки снова применяют для разложения Ц). Фильтрат нагревают и небольшим избытком (0,1 вес. ч.) конц. р-ра K_2CO_3 осаждают Li. После 10 мин. кипячения горячий р-р фильтруют. Осадок, высушенный при 105°, содержит ~97% Li_2CO_3 и немного I. Из маточного р-ра (содержащего 1% Li) регенерируют I после разложения K_2CO_3 действием H_2SO_4. Приводится способ получения твердого LiOH разложением горячей суспензии Li_2CO_3 при помощи 5%-ного избытка $Ca(OH)_2$ с последующей фильтрацией р-ра и упариванием под вакуумом. Библ. 22 назв. И. С.

62076. Об использовании отходов глауберовой соли. Олейничак (O wykorzystanie odpadowej soli glauberskiej. Olejniczak Henryk), Chemik, 1955, 8, № 9, 243—248 (польск.)

Обзор источников, способов получения и методов обезвоживания глауберовой соли (ГС), разработанных в основном в СССР. Приведены схемы процессов обезвоживания ГС повторной кристаллизацией и высушиванием в барабанной сушилке при 600—800° с частичным использованием полученной безводн. соли. С. Я.

62077. Кусковая иодированная соль (полученная плавлением). Шарда, Дарувалла (Block iodized salt (by fusion). Sharda C. P., Daruvalla D. N.), Chem. Age India, 1955, 6, № 1, 91 (англ.)

Лабораторные опыты показали, что при плавлении NaCl добавленный к нему KJ (в виде р-ра) распределяется в кусковой соли неравномерно, при этом теряется значительное кол-во KJ. Г. Р.

62078. Калийная промышленность США. Фриденсбург (Die Kaliindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika. Friedensburg Ferdinand), Glückauf, 1954, 90, № 13/14, 355—363 (нем.)

Обзор. Развитие калийной пром-сти США, добыча K-солей с 1915 по 1952 гг., потребление, экспорт и импорт их в период 1913—1952 гг., а также величина мировой добычи K-солей в 1947—1952 гг. Описание месторождений и получение K-солей на оз. Сирлес (Калифорния), в шахтах около г. Карлсбада (Нью-Мексико, США) и др. Г. Р.

62079. Новая установка для производства хлористого аммония.— (A new ammonium chloride plant.—), Industr. Chemist, 1956, 32, № 373, 69—72 (англ.)

Описана установка для произ-ва (8000 *т* в год) NH_4Cl на з-де в Алвай (Траванкур-Кочин, Индия). 96%-ный HCl-газ (разб. воздухом до содержания 20% HCl) и NH_3 подаются в р-р NH_4Cl, находящийся в 2 стальных, гуммированных, футерованных сатураторах-кристаллизаторах, снабженных автоматич. регуляторами уровня. Воздух способствует равномерному образованию кристаллов и перемешиванию их с р-ром. Сатуратор (С) работает под вакуумом. Теплота р-ции расходуется на испарение воды, потери которой компенсируются автоматически добавлением свежей воды. Пульпа кристаллов вводится снизу С в центрифугу (Ц) чрез клапаны (с гидравлич. управлением от Ц). Маточный р-р из Ц возвращается насосом через регулятор уровня в С. Пары и газы из С проходят через скруббер для улавливания NH_3 небольшим кол-вом воды, а также через второй скруббер, где промываются большим кол-вом воды, и через вакуум-насос. Описаны автоматич. контроль произ-ва и мероприятия для выключения подачи HCl-газа при наличии в нем Cl_2, образующего с NH_4Cl в кислом р-ре взрывчатый NCl_3. Г. Р.

62080. Аммонийные фосфаты магния, цинка и железа. Вольфкович С. И., Ремен Р. Е. В сб.: Исследования по прикл. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 149—174

Изучены условия синтеза $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (I), $NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$ (II), $ZnNH_4PO_4$ (III) и $FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (IV) путем взаимодействия H_3PO_4, NH_3 и соответствующих металлов или солей. I получался из технич. $MgSO_4$ или $MgCl_2$, H_3PO_4 (технич. или экстракционной, загрязненной примесями) и NH_3 при 20°. II получался из тех же реагентов, но при 100—105° или из $Mg(OH)_2$, H_3PO_4 и NH_3, а также из $MgCO_3$ и $NH_4H_2PO_4$. Соотношения реагентов брались стехиометрич. III получался из Zn или ZnO, H_3PO_4 и NH_3, конц. H_3PO_4 бралась в кол-ве 120% от стехиометрич. IV получался из H_3PO_4 (экстракционной), Fe и NH_3. II довольно стабильный продукт, который может храниться длительное время в различных климатич. условиях без потерь NH_3. Потери NH_3 при хранении соли при 100° ничтожны (до 0,03%). Разработан способ стабилизации I путем обработки кристаллич. продукта бензольным р-ром церезина, в результате чего кристаллы покрываются тончайшей пленкой церезина, предотвращающего выделение NH_3 при хранении. Термографич. анализом установлена устойчивость II до 244°, III до 350° и IV до 200°, при этом из IV выделяется NH_3 и конституционная вода и примеси Fe^{2+} переходят в Fe^{3+}. Гидроскопичность полученных солей характеризуется тем, что в условиях абс. влажности при т-ре 20° за 50 суток соли поглотили воды (в %): I 44,6; I, покрытый пленкой церезина, 12,2; II 10,2; III 10,8%; IV 24,2%. Все полученные соли представляют практич. интерес в качестве нерастворимых в воде антипиренов и антикоррозийных компонентов лаков, красок и других материалов, а также как удобрения (напр., II). Библ. 29 назв. Ю. М.

62081. Новые опыты по производству глинозема в Румынской Народной Республике. Лупан (Rövid összefoglaló a Román Népköztársaságban folyó és a timföldgyártásra vonatkozó új kísérletek eredményeiről. Lupan Stefan), Kohász. lapok, 1955, 10, № 12, 515—516 (венг.)

Обзор опытов по извлечению глинозема из клинкера и повторному извлечению глинозема из красного шлама. М. М.

62082. О влиянии ионов хлора на химизм процесса получения глинозема по методу Байера. Хольст, Элерс, Хаупт (Über den Einfluß von Cl-Ionen auf den Chemismus des Bayer Tonorde-Prozesses Holst Rudolf, Ehlers Hans-Joachim, Haupt Manfred), Chem. Technik, 1955, 7, № 7, 418—421 (нем.)

Приводится эксперим. проверка предложения Шольдера, заключающегося в замене части щелочи (при добыче глинозема из боксита и сырого глинозема по методу Байера) нейтр. солями, преимущественно галогени-

дами щел. металлов. Наличие в алюминатном щелоке NaCl может (при соответствующих условиях) оказать благоприятное влияние на выход глинозема при разложении боксита и сырого глинозема. Д. Ш.

62083. Пуск Американской цианамидной компанией завода по производству двуокиси титана в штате Георгия.— (American Cyanamid opens titanium dioxide plant in Georgia.—), Paint, Oil and Chem. Rev., 1955, **118**, № 25, 20, 22 (англ.)

Краткое описание нового з-да TiO_2 производительностью 24 000 *m* TiO_2 в год. Л. Х.

62084. Двуокись титана типа рутила. I. Переход двуокиси титана при термическом воздействии. Кубо, Сиарики. II. Условия образования различных титанилсульфатов. III. Разложение титанилсульфатов при термическом воздействии. Синрики, Кубо, Като (ルチル型チタニヤの研究. 第1報. 酸化チタンの熱轉移. 久保一郎, 神力喜一. 第2報. チタニルサルフエートの生成. 第3報. チタニルサルフエートの熱分解. 神力喜一, 久保輝一郎, 加藤誠軌), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 149—151; № 11, 832—834; 1954, **57**, № 4, 259—261 (япон.)

I. Образцы TiO_2 (**I**) типа анатаза, приготовленные 7 различными методами, нагревали до 1000°. Приведены изменения рентгенограмм при термич. обработке образцов. Для различных образцов т-ры перехода анатаза в рутил сильно изменяются (от 400 до 1000°) в зависимости от образца; **I**, полученный из р-ра, содержащего Cl^-, имеет низкую т-ру перехода, а при наличии SO_4^{2-} в маточном р-ре получен **I** с высокой т-рой перехода. Измерения плотности показали отсутствие резкого перехода и зависимость его от т-ры и времени обработки. Переход ускоряется в присутствии HCl или H_2SO_4 и замедляется в присутствии H_3BO_3. Добавление посторонних хим. в-в понижает т-ру перехода; из 15 исследованных в-в лучшими оказались LiCl, $ZnCl_2$ и ZnO.

II. **I** нагревали с 200 вес.% H_2SO_4, образовавшееся в-во желтого цвета растворяли в воде, выпаривали, растворяли в H_2SO_4 и кипятили 3—5 час. с обратным холодильником. Полученные кристаллы промывали C_2H_5OH, затем $(C_2H_5)_2O$ и сушили при 100°. При взаимодействии **I** с H_2SO_4 (**II**) (в пересчете на SO_3), получены 3 типа сульфатов: при **I** 6—7% и **II** 43—44% получается $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (легкие белые иглы); при **I** 8—9% и **II** 50—52% — $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (блестящие гранулы); при **I** 9—10% и **II** 61—63% — $TiOSO_4$ (желто-белый порошок). Рассмотрены дебаеграммы этих соединений.

III. Указанные титанилсульфаты нагревали со скоростью 2° в 1 мин. и с помощью термич. весов получали кривые потери веса. Дегидратация дигидрата и моногидрата происходила соответственно при 140—320° и 240—400°. Т-ра выделения SO_3 для всех образцов была одинакова (~500°). Изменения при разложении изучали рентгенографически. Приведены также электронограммы. Соединение, полученное при разложении при 500—800°, является анатазом, а при 900° в течение 30 мин.— рутилом. Г. Р.

62085. Получение хлорсульфоновой кислоты. Бейер (Herstellung von Chlorsulfonsäure. Beyer Heinz), Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 189 (нем.)

Хлорсульфоновую к-ту получают из SO_3 и HCl-газа; исходные в-ва в газообразном состоянии (в любом разбавлении инертными газами) взаимодействуют при 160—200°. В случае применения газа (отходящего за контактом в аппарате для произ-ва H_2SO_4) как исходного в-ва, содержащего SO_3, этот газ не охлаждается и его теплота используется для поддержания т-ры р-ции. Р-ция проводится на установке, в которой уменьшение скорости потока, следующее в две или более ступеней, и одновременный внутренний теплообмен прогрессирующим образом противодействуют падению скорости р-ции. А. М.

62086. Извлечение иода из отечественных минеральных вод. Сабо, Бек (A jód kinyerése hazai ásványvizekből. Szabó Zoltán, Beck Mihály), Magyar kémik lapja, 1955, **10**, № 10, 317—318 (венг.)

Вода обрабатывается свежеприготовленным р-ром Hg_2Cl_2 в 25%-ном избытке. Осадок Hg_2J_2 обрабатывается H_2S. Образующуюся смесь трех галоидоводородных к-т затем окисляют и разделяют. Для извлечения Hg из уходящей воды ее обрабатывают сульфидом щел. металлов и фильтруют через песок. Дан обзор регенерации Hg. М. М.

62087. О восстановлении сульфата окисного железа сернистым ангидридом. Позин М. Е., Мухленов И. П., Василеску Л. С., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 573—578

Изучено влияние технологич. условий (т-ры и конц-ии SO_2 и O_2 в газовой смеси) на скорость р-ции восстановления $Fe_2(SO_4)_3$ в $FeSO_4$ применительно к способу произ-ва H_2SO_4 с Fe-катализатором из загрязненных отходящих газов. Газовую смесь подавали со скоростью 30 *л/час* через стеклянный фильтр в реакционный сосуд, содержавший 150 *мл* р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ (Fe ~30 *г/л*), находившийся в термостате с т-рой 20—80° при соотношении $SO_2 : O_2 = 1 : 0,4$ (конц-ия SO_2 7%). В 1-й период (~1,5 часа), когда в р-ре кол-во Fe^{3+} еще велико, скорость р-ции восстановления Fe^{3+} превалировала над скоростью окисления Fe^{2+}. Во 2-й период имело место обратное явление, что вызывалось накоплением Fe^{2+}, а также падением растворимости SO_2 и снижением степени диссоциации $Fe_2(SO_4)_3$ вследствие образования H_2SO_4. По мере накопления Fe^{3+} скорость окисления уменьшалась. Повышение т-ры ускоряло накопление H_2SO_4, однако степень максим. восстановления Fe^{3+} с повышением т-ры от 20 до 60° снижалась (растворимость SO_2 уменьшалась быстрее растворимости O_2). При росте т-ры до 80° степень восстановления Fe^{3+} вновь росла. Скорость кислотообразования, быстро растущая в начале 1-го периода и убывающая в его конце, во 2-м периоде оставалась постоянной вплоть до значительного накопления H_2SO_4, после чего она вновь падала, особенно при 60—80°. С повышением конц-ии H_2SO_4 оптимальная т-ра процесса понижается. Опыты при конц-иях SO_2 7—100% (т-ра 60°) дали также первоначальное уменьшение содержания Fe^{3+} в р-ре с последующим преобладанием р-ции окисления. Лишь при отсутствии O_2 (100% SO_2) 2-го периода не наступало. Повышение конц-ии SO_2 от 20 до 100% увеличивало в начале процесса скорость кислотообразования и, повидимому, уменьшало предельно достигаемые конц-ии к-ты в р-ре. Максим. конц-ия была получена при 20% SO_2 в газовой смеси. Во всех опытах степень восстановления Fe^{3+} составляла не менее 20%. Изменение отношения $SO_2 : O_2$ от 1 : 0,4 до 1 : 4 при 60° и конц-ии SO_2 7% показало, что степень восстановления Fe^{3+} с повышением конц-ии O_2 понижается, а скорость суммарного процесса кислотообразования вырастает (в 3 раза). Была достигнута конц-ия H_2SO_4 20,6%, что не являлось пределом. Исследование подтвердило возможность одновременного использования отходящих газов и отбросных травильных р-ров или же получения H_2SO_4 (после кристаллизации из р-ра $Fe_2(SO_4)_3$). Л. Х.

62088 П. Способ и аппаратура для восстановления окисленных руд (Procédé pour la réduction des minerais oxygénés et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé.) [Titan Co. A/S.]. Франц. пат. 1081433, 20.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 966 (франц.)]

Восстановление окисленных руд в присутствии углеродистых в-в проводят (в основном) во вращающейся печи, а затем уже переводят частично восстановленную руду и избыток кокса для дальнейшего восстановления в реторту, обогреваемую снаружи. Г. Р.

62089 П. **Приготовление тонкоизмельченных окислов, сульфидов и т. п., в частности окислов металлов. Майер, Майер, Майер** (Herstellung feinverteilter Oxyde Sulfide u. dgl., insbesondere Metalloxyde. Maier Rudolf, Maier Erwin, Maier Eugen). Пат. ФРГ 918028, 16.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28, 6586 (нем.)]

Окислы, сульфиды и т. п. продукты получают разложением посредством газов; при этом разлагающиеся исходные в-ва в форме пара или газа тесно смешиваются с газом-носителем и пропускаются через реакционное пространство (РП) и отделитель для полученных окислов, сульфидов и т. д. Реакционная и газовая смесь циркулируют через РП, отделитель, работающий селективно, и обратно в РП. Отделившиеся во время этого движения составные части смеси в определенных местах выделяются практически в чистом виде. Для поддержания кругооборота может служить энергия потока в-в, выделяемых в этом кругообороте (движение может регулироваться, напр. дутьем). Преимущество способа состоит в устранении или значительном сокращении величины установок для задержания пыли. В. Ш.

62090 П. **Способ получения окиси натрия и перекиси натрия** (Procédé de production de protoxyde de sodium et du peroxyde de sodium) [National Distillers Products Corp.]. Франц. пат. 1083653, 11.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 93 (франц.)]

Na смешивают с большим (по весу) кол-вом Na_2O_2 при т-ре выше т-ры плавления Na и ниже т-ры р-ции между Na и Na_2O_2 в атмосфере, лишенной следов O_2 и инертной по отношению Na и Na_2O_2. При этом на частицах Na_2O_2 образуется тонкий слой Na. Полученную смесь нагревают до т-ры р-ции между Na и Na_2O_2 в той же атмосфере. Таким образом получают поверхностный слой Na_2O на частицах Na_2O_2. Ю. М.

62091 П. **Смесь веществ, содержащая растворимый в воде значительно дегидратированный алюминат натрия** (Vesiliukoista, olennaisesti vedetöntä natriumialuminaattia sisältävä aineseos) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Фин. пат. 27480, 10.02.55

В смесь, содержащую на 1 моль Al_2O_3 1,2—1,4 моля Na_2O и незначительную примесь окиси Fe (загрязнение), добавляют в качестве стабилизатора многоатомный спирт (маннит, сорбит), вследствие этого окись Fe не осаждается при растворении смеси в воде. При необходимости можно добавлять в-ва, препятствующие осаждению щел.-зем. металлов. М. Т.

62092 П. **Способ получения кристаллического гидрата метасиликата щелочного металла. Маншо** (Sätt att framställa kristallina alkalimetasilikathydrat. Manchot W.) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Швед. пат. 151606, 27.09.55

К водн. р-ру силиката щел. металла, напр. жидкому стеклу, добавляют столько щелочи, чтобы отношение SiO_2 : окись металла = 1 : 1, а кол-во воды соответствовало бы ее содержанию в гидрате метасиликата. Кристаллизацию метасиликата вызывают добавлением 1—5% водонерастворимого силиката преимущественно 2-валентного металла. К. Г.

62093 П. **Способ обезвоживания и сушки щелочных металлов цианидов. Кронахер, Хёгер** (Verfahren zur Entwässerung und Trocknung von Alkalicyaniden. Kronacher Hermann, Hoeger Herwig) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 935188, 17.11.55

Цианиды щел. металлов содержащие кристаллизационную воду, отделяют от маточных щелоков в центрифуге, после чего в той же центрифуге обрабатывают подогретым инертным газом. Выделяющуюся кристаллизационную воду удаляют в процессе центрифугирования, а остающуюся соль, содержащую лишь ~6% влаги, подвергают сушке горячим газом при более высокой т-ре без боязни спекания. Т-ру инертного газа при удалении кристаллизационной воды поддерживают в пределах 30—40°, а при окончательной сушке — до 90°. При подаче горячих газов соль спец. приспособлением отделяют от стенок барабана центрифуги. Ток инертного газа, прошедшего через центрифугу после удаления из него воды, может использоваться в замкнутом цикле. Р. Ф.

62094 П. **Разделение кристаллов хлорида натрия и сульфата натрия** (Separating sodium chloride and sodium sulfate crystals) [The Sharples Corp.]. Австрал. пат. 165101, 22.09.55

Слой смеси кристаллов NaCl и Na_2SO_4, находящийся на перфорированной поверхности, подвергают действию центробежной силы, превышающей не менее чем в 200 раз силу тяжести, причем одновременно промывают кристаллы струей рассола для удаления Na_2SO_4; NaCl остается на перфорированной поверхности. Г. Р.

62095 П. **Метод получения хлористого калия, свободного от примесей свинца. Фуксман** (Process for producing potassium chloride substantially free of lead impurity. Fuchsman Charles H.) [International Minerals and Chemical Corp.]. Пат. США 2703272, 1.03.55

Водный р-р KCl, содержащий примеси Pb, нерастворимый адсорбент (фуллерова земля, $MgSiO_3$) и водорастворимые примеси, присутствующие в сильвинитовой руде (Карлсбад, Нью-Мексико), нагревают до высокой т-ры, доводя pH этого горячего р-ра до 8—11 добавлением неорганич. щелочи, затем удаляют твердые продукты и упаривают для получения горячего насыщ. р-ра KCl, который кристаллизуется при последующем охлаждении. В. М.

62096 П. **Метод противоточного основного обмена для извлечения калия из вайомингита. Пайк** (Method of countercurrent inline base exchange for removing potassium from wyomingite. Pike Robert D.). Пат. США 2704702, 22.03.55

Для извлечения K из вайомингита (В) наполняют 1-й сосуд (из циклич. серии) кусками свежего В и обрабатывают поступающим обменным р-ром (ОР) в течение времени, равном половине установленного периода; затем удаляют ОР в течение 2-й половины этого периода и переводят этот сосуд, из которого часть K удалена (после установленного периода времени) во 2-ю позицию цикла и т. д., до перехода опять в 1-ю позицию цикла. В последний сосуд серии непрерывно вводится свежий ОР, содержащий Na в кол-ве, эквивалентном кол-вам K и Na, удаляемым с вытекающим ОР. Этот ОР пропускается последовательно от последнего сосуда до 1-го посредством перколяции через неподвижные слои кусков В. Число сосудов и условия обработки таковы, что в конечном р-ре отношение K : Na $\geqslant$ 6,8 : 1,0. Процесс проводится в сосудах при давл. ~16 *ат*, при т-ре, соответствующей этому давлению пара. Каждый последний сосуд цикла отключают, отделяют конечный р-р и выгружают хвосты В. В. Ш.

62097 П. **Способ получения соединений щелочных металлов с карбонилами металлов. Хибер, Беренс** (Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallverbindungen von Metallcarbonylen. Hieber Walter, Behrens Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933751, 6.10.55

NH_3, высушенный металлич. Na, конденсируют в сосуде над металлич. Na. Полученный синий р-р отсасывают небольшими частями во второй сосуд, где суспен-

дирован тетракарбонил железа (или другой карбонил) в предварительно высушенном жидком NH_3, до тех пор пока прекратится обесцвечивание р-ра. Реакционную смесь фильтруют и из фильтрата после выпаривания NH_3 получают (практически количественно) $Na_2[Fe(CO)_4]$. Л. Х.

62098 П. Получение фторураната аммония. Л и а, М у н и (Preparation of ammonium uranium fluoride. L e a h A m y S., M o o n e y R o n a l d B.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 511411, 29.03.55

HF (к-та), NH_4F или NH_4HF_2 добавляют к водн. р-ру $U(SO_4)_2$, UCl_4 или $U(NO_3)_4$, содержащему NH_4-соль (NH_4Cl). Осадок полученной соли отделяют от р-ра. Л. Х.

62099 П. Способ получения комплексных цианидов меди и щелочных металлов. Ш п р и н г е р, Р а у ш е н б а х (Verfahren zur Herstellung von komplexen Kupferalkalicyaniden. S p r i n g e r R i c h a r d, R a u s c h e n b a c h E r n s t). Пат. ФРГ 928831, 13.06.55

Способ состоит в полусухом обменном разложении Cu_2O и цианида щел. мет., причем для нейтр-ции образующегося NaOH добавляют кислую соль ($NaHSO_3$, $NaHSO_4$), константа диссоциации которой должна быть больше $1 \cdot 10^{-8}$. Пример: соль, пригодная в качестве добавки к медным гальванич. ваннам, может быть получена полусухим разложением следующей смеси солей (в *кг*): Cu_2O 14,3; $NaHSO_3$ 21,1; NaCN 36,0; NH_4Cl 1,6, $Na_2S_2O_3$ 0,3 *кг*. Р. Ф.

62100 П. Производство покрытого пленкой монокальцийфосфата и содержащих его продуктов (Production of coated monocalcium phosphate and products containing same.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 716666, 13.10.54

Кристаллич. безводн. $Ca(H_2PO_4)_2$ (I) покрывают горячим водн. р-ром $Al(H_2PO_4)_3$ такой конц-ии, чтобы не происходила гидратация I, затем обрабатывают его окисью или гидроокисью Ca, Mg или Al в таком кол-ве, чтобы образовалась пленка из $Al_2(HPO_4)_3$ (II) и кислого ортофосфата Ca, Mg или Al и нагревают в инертной атмосфере, содержащей 3—30 об. % водяного пара, для превращения II в $Al_4(P_2O_7)_3$ без перехода I в соответствующий пирофосфат. Продукт можно смешать с 0,5—2% $Ca_3(PO_4)_2$ и применять в качестве пекарного порошка. Е. Б.

62101 П. Способ производства окиси алюминия. П о р т е р (Process for production of alumina. P o r t e r J o h n L.) [Kaiser Aluminum and Chemical Corp.]. Пат. США 2701751, 8.02.55

Руду, содержащую большую часть Al_2O_3 в виде тригидрата (ТГ), а меньшую — в виде моногидрата (МГ), выщелачивают циркулирующим алюминатным р-ром, содержащим NaOH$\leqslant$150 *г/л* при т-ре $\leqslant$150°, причем в основном полностью выщелачивается ТГ в кол-ве, достаточном для увеличения соотношения Al_2O_3: NaOH в р-ре до 0,8, что предотвращает выщелачивание менее растворимого МГ; остаток, содержащий МГ, отделяют от р-ра и выщелачивают из него МГ отработанным алюминатным р-ром, содержащим NaOH $\sim$150 *г/л* при соотношении Al_2O_3 : NaOH$\sim$0,4 и т-ре $\sim$150°. Р-р после выщелачивания МГ возвращают в цикл, используя его для выщелачивания ТГ из свежей руды. Г. Р.

62102 П. Осаждение гидроокиси алюминия. Б р а у н (Precipitation of aluminum hydroxide. B r o w n R a l p h W.) [Aluminum Co. of America]. Канад. пат. 509633, 1.02.55

Пересыщ. р-р алюмината щел. металла непрерывно вводится в верхнюю часть реактора (Р), которая отделена от остального объема ограничивающими конусообразными стенками, и сообщается с ним через отверстие в вершине этого конуса. В Р поддерживается постоянный уровень. Часть р-ра с находящимися в нем частицами $Al(OH)_3$ (I), который стекает из верхней части Р, возвращается путем инжектирования воздухом через спец. канал внутри Р обратно в этот же объем Р. Р-р, заключенный в нем, перемешивается воздушно-жидкостным потоком, в результате чего происходит самоосаждение I из р-ра, подаваемого в Р. Подача р-ра проводится с такой скоростью, что суспендированный слой выделившегося I не достигает патрубка, через который из Р удаляется жидкость. Этот патрубок открывается в ту часть объема Р, которая расположена на уровне ограничивающих стенок, но в то же время отделена ими от перемешиваемого объема. Осажденный I удаляется из Р. Л. Х.

62103 П. Получение чистых карбидов металлов. Д а н н, Б р э д л и (Preparation of pure metallic carbides. D u n n H o l b e r t E., B r a d l e y W i l l i a m T.) [Vanadium Corp. of America]. Канад. пат. 508897, 4.01.55

Корольки карбида металла, содержащие, наряду со связанным, углерод в виде графита, измельчают до 10—65 меш путем последовательного дробления, удаляя после каждой операции частицы более мелкого размера. Для выделения всего графита производят измельчение до 150 или 325 меш, после чего материал флотируют вместе с пенообразующим в-вом. При перемешивании пульпы удаляют пену, в которую переходит графит. Предлагается вариант процесса, при котором флотация проводится в две стадии — после предварительного и после окончательного измельчения. Л. Х.

62104 П. Способ получения тонкодисперсного чистого сульфата свинца. Ш а к м а н, Р ё в е р, Т е в о р т е (Verfahren zur Herstellung von hochdispersem, reinem Bleisulfat. S c h a c k m a n n H e i n r i c h, R o e v e r W i l h e l m, T e w o r t e W i l h e l m) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 937045, 29.12.55

В-ва, содержащие Pb, напр. пыль или продукт обжига Pb-руд, выщелачивают р-ром хлорида щел. металла, напр. горячим подкисленным р-ром NaCl; полученный р-р хлоридов Pb и Na фильтруют, смешивают с 0,1—0,25 (0,2) моля Na_2CO_3, а затем с 0,5—0,8 (0,6) моля NaOH (на 1 моль Pb), причем осаждается тонкозернистый $Pb(OH)_2 \cdot PbCl_2$ (I); осадок взмучивают в воде и обрабатывают H_2SO_4, взятой с небольшим избытком, который отмывается при промывке полученного тонкодисперсного $PbSO_4$, содержащего, напр. 0,02% Cl и <0,02% Fe, Cu, Zn и As. Для переработки I в $PbSO_4$ можно применять р-ры, содержащие Na_2SO_4, и отходящую к-ту, напр. полученный после хлорирующего обжига р-р от выщелачивания огарка и к-ту от промывки обжиговых газов (башенную к-ту), содержащую HCl (50—80 *г/л*). Осаждение $PbSO_4$ можно проводить непрерывно. Г. Р.

62105 П. Фосфорная кислота (Phosphoric acid) [Industrial & Financial Ass'n. Inc.]. Австрал. пат. 164898, 15.09.55

В процессе получения H_3PO_4 по экзотермич. р-ции между дробленой фосфатной рудой и H_2SO_4 образующаяся вязкая масса непрерывно протекает через ряд последовательных реакционных зон. С целью испарения влаги и одновременного снижения т-ры часть этой массы, по крайней мере из одной реакционной зоны, поступает в изолированную вакуумную камеру, давление в которой ниже, чем упругость водяного пара над экзотермически нагретой массой. Охлажденная и конц. масса возвращается в одну или несколько реакционных зон для регулирования в них т-ры. Л. Х.

62106 П. Способ получения пиро- и полифосфатов (Procédé pour la fabrication de pyro-et polyphosphates) [Chemische Fabrik Budenheim A.-G.]. Франц. пат.

1083332, 7.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 110 (франц.)]

Прокаленный ортофосфат вводят в длинную неподвижную трубку, через которую пропускают нагретый газ; длину трубки, т-ру газа и скорость его пропускания подбирают таким образом, чтобы в конце трубки превращение в пиро- или полифосфаты совершалось в нужном процентном кол-ве или полностью. Ю. М.

62107 П. Продукты реакции аммиака с фосфорным ангидридом и метод их приготовления. Д ж о н с, А р в а н (Ammonia — phosphorus pentoxide reaction products and method of producing same. J o n e s O t h a C., A r v a n P e t e r G.) [Monsanto Chemical Company]. Пат. США 2717198, 6.09.55

Рекомендуется метод приготовления продуктов р-ции NH_3 с P_2O_5, употребляемых в качестве удобрений, умягчителей воды и огнеупорных в-в. Расплавленный P и сухой воздух в избытке 20—300% (лучше 75—100%) вводятся в камеру сгорания. Пар P_2O_5, проходя через трубу из нержавеющей стали, нагревается до 240—725° и затем непосредственно реагирует с безводн. NH_3; последний берется в избытке 5—15% от теории для нужного отношения $NH_3 : P_2O_5$. Образующийся промежуточный продукт (ПП) за счет быстрого охлаждения (3—5 сек.) до т-ры <200° оседает в виде белого пушистого порошка, а газы, включающие избыток воздуха, непрореагировавший NH_3 и пары H_2O, пропускаются через фильтр и выводятся из системы. Затем ПП обрабатывают газообразным NH_3 при 20—300° в течение 1—3 час. и получают комплекс с отношением $NH_3 : P_2O_5$ от 2,2 : 1 до 3,25 : 1, свойства которого зависят от т-ры образования ПП. В. Ш.

62108 П. Обесфторивание фосфатов (Procédé de défluoruration de phosphates.) [Kali-Chemie A.-G.]. Франц. пат. 1083703, 12.01.55 (Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 94 (франц.)

На исходные фосфаты действуют при 500° газовой смесью, содержащей пары H_2O, SO_2 и O_2. Ю. М.

62109 П. Способ получения ванадия или хрома осаждением из кислых растворов. С е д л а ч е к (Způsob získávání vanadu nebo chromu sražením z kyselých roztoků. S e d l a č e k O l d ř i c h). Чехосл. пат. 82995, 1.09.54

В кислые р-ры (в том числе и сильно разбавленные, напр. отработанные щелока) вводят в качестве осадителя избыток Fe (или Fe_2O_3 или другие катионы тяжелого металла). При этом образуется соответствующая соль железа и pH среды возрастает до величины, при которой V выделяется в виде ванадата железа. Осаждение V осуществимо только при максим. степени его окисления. Так как при р-ции выделяется H_2 (восстановитель), следует проводить дополнительное окисление кислородом воздуха путем продолжительного перемешивания р-ра в открытом сосуде. Полученный осадок перерабатывается в HVO_3 (к-та) (или соответственно H_2CrO_4) или в сплавы с большим содержанием V или Cr. И. Л.

62110 П. Способ восстановления окисей металлов и аппараты, применяемые для этого. А м у н д с е н, Л а к р у а (Procédé de réduction d'oxydes métalliques et appareil propre à l'exécution de ce procéde. A m u n d s e n A l f, L a c r o i x L o u i s) [Bozel-Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques.] . Франц. пат. 1084238, 18.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 90 (франц.)]

Чтобы восстановить окислы таких металлов, как Ta, U, V, Zr, при помощи металла восстановителя (Ca или Mg), смеси окисла и восстанавливающего металла, заключенные в непроницаемую оболочку, последовательно направляют в пространство, наполненное химически инертным газом или H_2. В этом пространстве каждая загрузка смеси выдерживается при т-ре, при которой идет восстановление, в течение времени нужного для процесса. Ю. М.

62111 П. Способ переработки сырой ванадиевой соли, получающейся при щелочном разложении бокситов, с регенерацией едкого натрия. Д а к з е л ь т, Э л ь с н е р (Verfahren zur Aufarbeitung des bei alkalischem Aufschluß von Bauxit anfallenden Vanadinrohsalzes unter Rückgewinnung von Natronlauge. D a c h s e l t E r n s t, E l s n e r E r w i n), Пат. ГДР 10865, 2.12.55

5 *кг* влажного сырого ванадата, содержащего 5,3% V_2O_5 и 11,8% P_2O_5 и 0,5% As_2O_5 растворяют в 15 *л* горячей воды. Из этого р-ра после прибавления гашеной извести и 4—5 час. перемешивания при 90° количественно осаждают P_2O_5 и As_2O_5. Затем отфильтровывают горячий маточный р-р от шлама. Получают 14 *л* маточного р-ра, содержащего 14,3 *г/л* V_2O_5 и 0,23 *г/л* P_2O_5. После 24 час. стояния при комнатной т-ре осаждают 800 *г* бесцветного ванадата, содержащего кристаллизационную воду, отделяют его декантацией и после приливания небольшого кол-ва воды отсасывают. Кристаллизат содержит 180 *г*. V_2O_5 и 1,6 *г* P_2O_5. Остается 14,5 *л* маточного р-ра с содержанием 1,27 *г/л* V_2O_5, 91,2 *г/л* NaOH, 16,1 *г/л* Na_2CO_3 и следы P_2O_5. Р-р используют в Байеровском процессе. Л. Х.

62112 П. Очистка растворов, содержащих смесь фторидов аммония и бериллия. Ш в е н ц ф е й е р (Purification of ammonium beryllium fluoride solutions. S c h w e n z f e i e r C a r l W., J r) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2708618, 17.05.55

К водн. р-ру NH_4F и BeF_2, содержащему примеси Cr (~0,015 *г/л*) и Mn (~0,077 *г/л*), добавляют PbO_2, кипятят и отделяют выпавший осадок. Перед добавлением PbO_2 pH р-ра должно быть доведено до 5—8 (лучше 7—8). Для полного отделения Mn (при его содержании 0,05—0,1 *г/л*) необходимо 16,2 *г* ~90%-ной PbO_2 на 1 *г* Mn; на 1 *г* Cr 310—58 *г* PbO_2 при содержании Cr соответственно 0,001—0,01 *г/л*. Л. Х.

62113 П. Способ получения хлора из газовых смесей. К р е к е л е р, Ш л е х т (Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Gasgemischen. K r e k e l e r H e i n z, S c h l e c h t H e l m u t) [Badische Aniline- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 927208 2.05.55

Из газовой смеси, полученной, напр., при каталитич. окислении HCl-газа кислородом и содержащей Cl_2, пары H_2O, HCl, O_2 и др., сначала конденсируют при 110° воду, причем поглощается небольшое кол-во HCl и получается 20%-ная HCl; затем газовую смесь сушат H_2SO_4, после чего поглощают Cl_2 в скруббере хлористой серой, являющейся селективным р-рителем для Cl_2. Из полученного р-ра отгоняют Cl_2. Оставшиеся HCl-газ и O_2 возвращают на каталитич. окисление HCl. Г. Р.

62114 П. Метод окисления материалов. Р а в н е с т а д, М у к л е б у с т (Method of oxidizing materials. R a v n e s t a d A n d r e a s J., M o k l e c b u s t O l a v) [Titan Co. A/S]. Канад. пат. 510036, 8.02.55

Черную окись Fe изготовляют путем окисления материалов, содержащих тонкоизмельченное Fe, получаемых восстановлением железных руд, концентратов и побочных продуктов переработки этих руд. Материал увлажняют водой (5—10% по весу) и распределяют в виде 5—10-*см* легко проницаемого слоя на плоской нагревающей поверхности, на которой он быстро нагревается до ~50—80° и, передвигаясь по поверхности, подвергается воздействию окисляющего газа. Во время окисления непрерывным увлажнением поддерживают исходную влажность. Л. Х.

62115 П. Кристаллические соединения двойного цитрата трехвалентного железа и аммония. К р у з,

Маунс (Crystalline ferric ammonium citrate compounds. Kruse Harry J., Mounce Henry C.) [Mallinckrodt Chemical Works]. Канад. пат. 515054, 26.07.55

Зеленый кристаллич. ферроаммонийцитрат, содержащий (вес.%) Fe ~14,7 и NH_3 ~8,6, получают при добавлении $Fe(OH)_3$ к смеси лимонной к-ты (I) и NH_4OH при pH 5—8. На 1 моль $Fe(OH)_3$ должно приходиться 0,65 моля I. Двойная соль осаждается введением дополнительного кол-ва I. Для кристаллизации коричневого ферроаммонийцитрата, содержащего 14% Fe и имеющего показатель преломления ~1,592, $Fe(OH)_3$ добавляют к нейтр. р-ру I и $NH_4(OH)$, взятых в той же пропорции, что и в первом случае. После этого вводят еще столько же I, сколько присутствовало в р-ре и насыщают р-р аммиаком. Оба в-ва дают четкие линии при порошковом рентгеноструктурном анализе. Л. Х.

62116 П. Выделение никеля из растворов, содержащих кобальт и никель. Де-Мерр (Separation of nickel from solutions containing cobalt and nickel. De Merre Marcel) [Société Générale Métallurgique de Hoboken]. Канад. пат. 515090, 26.07.55

К водн. р-ру, содержащему растворимые сульфаты или хлориды Ni и Co (при соотношении Ni : Co от 1 : 1 до 0,5 : 100), добавляют тонкоизмельченные металлич. Co и какой-либо из следующих элементов: S, As, Sb, Se, Te. Смесь нагревают до т-ры >85° (до точки кипения) и, поддерживая pH р-ра 1—5,5, осаждают основную массу Ni в виде соединения с добавленным элементом. Осадок отделяют от р-ра. Осаждение проводят также соединениями Co с S, As и Sb. Л. Х.

См. также: Элементарные в-ва 64005, 64028. Кислоты 63828. Соли 63974, 64014, 64029

УДОБРЕНИЯ

62117. Удобрения. Годовой обзор. Капуста (Fertilizers. Annual review. Kapusta Edwin C.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 42A—44A (англ.)

Приведены данные о произ-ве в 1954—1955 гг. в США различных N-, P- и K-удобрений, в том числе гранулированных, жидких и смесей удобрений с пестицидами. Е. Б.

62118. Удобрения, вырабатываемые TVA; современное состояние производства и потребления. Гриндрод (TVA fertilisers; present position of production and consumption. Grindrod John), Fertiliser and Feeding Stuffs J., 1956, **44**, № 8, 337—340 (англ.)

Приведен обзор деятельности Tennessee Valley Authority по разработке и внедрению новых процессов произ-ва удобрений, технич. информации, проведению полевых опытов по применению новых видов удобрений на фермах на различных почвах в различных климатич. условиях. Е. Б.

62119. Современные направления в развитии производства концентрированных фосфорных удобрений. Гофман И. Л., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 48—58

Приведен обзор развития произ-ва двойного и обогащенного суперфосфатов, фосфатов NH_4, преципитата ($CaHPO_4$) и метафосфатов Ca, K и NH_4 после второй мировой войны в США и других капиталистич. странах. Библ. 93 назв. Е. Б.

62120. Состояние и тенденции производства удобрений обработкой фосфатов азотной кислотой в капиталистических странах. Дубовицкий А. М., Марголис Ф. Г., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 321—330

Обзор. Библ. 19 назв. Е. Б.

62121. Растворимость кристаллогидрата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и скорость его превращения в безводную соль в связи с некоторыми задачами производства фосфорных удобрений. Чепелевецкий М. Л., Больц Ц. С., Василенко Н. А., Рубинова С. С. В сб.: Исследования по прикл. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 175—183

Изучалась растворимость метастабильного при 40° $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (I) в фосфорнокислых р-рах, а также скорость фазового превращения (ФП) I в безводн. соль (II). Для исследований готовили при 2—3° р-ры монокальцийфосфата, разлагающиеся при повышении т-ры с выделением I в твердую фазу. Полученная изотерма растворимости (40°) лежит близко от изотермы растворимости II, все больше отклоняясь от нее с повышением конц-ии P_2O_5 в системе. Изучение кинетики ФП при конц-ии P_2O_5 в жидкой фазе от 10 до 18% показало, что процесс превращения I в II характеризуется довольно продолжительным индукционным периодом. Скорость ФП тем больше, чем выше конц-ия P_2O_5. В прозводственных условиях устойчивость получаемой при преципитировании метастабильной фазы может обеспечить низкая конц-ия P_2O_5 в р-ре. По мере ФП падает содержание цитратнорастворимой P_2O_5 (до 48—50% от начального содержания при полном переходе в II). Обезвоживание сопровождается изменением внешнего вида кристаллов. Наличие «затравки» II ускоряет ФП. Сушка на воздухе при 110—120° приводит к почти полной потере кристаллизационной воды, однако снижение содержания цитратнорастворимой P_2O_5 при этом значительно меньше (10%), чем в случае ФП «через р-р». Агрохим. эффективность обезвоженного сушкой преципитата не отличается существенно от эффективности II. Л. Х.

62122. Сорбция поверхностноактивных веществ из водного раствора фосфоритом. Фокс, Джэксон (Sorption of surface active agents from aqueous solution by phosphate rock. Fox E. J., Jackson W. A.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 1, 38—42 (англ.)

Изменение конц-ии поверхностноактивных в-в (ПАВ) при сорбции их из водн. р-ров фосфоритом (Ф) определяли капиллярным методом измерением относительного изменения поверхностного натяжения до и после сорбции. ПАВ сорбируются различно в зависимости от их типа и мол. веса, от величины частиц и степени насыщения поверхности Ф и от предварительной обработки Ф флотационными реагентами (ФР). Катионоактивные ПАВ сорбируются лучше, чем анионоактивные или неионогенные. Нефлотированные Ф различных месторождений сорбируют разные ПАВ приблизительно одинаково. Исследования подтверждают наблюдавшееся ранее наличие ФР анионоактивного типа в Ф, флотированном 1 раз, и катионоактивного типа в Ф, флотированном дважды, чем объясняется повышение скорости разложения последнего H_2SO_4. ПАВ, сорбированные поверхностью Ф, могут влиять на ход р-ции разложения: гидрофобная поверхностная пленка — препятствовать р-ции Ф с H_2SO_4, а гидрофильная — ускорять р-цию. Е. Б.

62123. Первая установка для разработки фосфатов в Южной Африке. Холз (South Africa's first phosphate plant. Holz P.), Rock Prod., 1955, 58, № 12, 84, 86, 88, 154 (англ.)

Сообщается о начавшейся в Северо-Восточном Трансваале разработке открытым способом месторождения пироксенита, содержащего 7—10% апатита. Описана схема установки для обогащения руды методом флотации производительностью 80 000 *т/год* апатитового концентрата с содержанием 33% P_2O_5. Е. Б.

62124. Растворяющее действие уронидов на фосфаты. Сообщение I. Антониани, Федерико,

Валле, Каморнано (Azione solubilizzante degli uronidi sulle combinazioni fosfatiche. Nota I. Antoniani C., Federico L., Valle T., Camoriano A.), Agric. ital., 1954, **54**, № 12, 329—336 (итал.)

Ментилглюкуронид аммония (**I**) повышает растворимость $CaHPO_4$ (**II**) в воде. С ростом отношения $P_2O_5/1$ увеличивается абс., но уменьшается относительное кол-во **II**, переведенное в р-р. При взятых 12—218 *мг* **II** на 30 *мл* воды, 1 *мг* **I** переводит в р-р $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ — $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ *мг* **II** (считая на P_2O_5). Аналогично 1 *мг* **I** переводит в р-р $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ — $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ *мг* $Ca_3(PO_4)_2$ и $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ — $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ фосфата Рено. Отмечается возможная роль глюкуронидов в фосфатном обмене почвы. К. Г.

62125. **Физические факторы, влияющие на абсорбцию аммиака суперфосфатами. Кумагаи, Рапп, Хардести** (Physical factors influencing ammonia absorption by superphosphates. Kumagai Rikio, Rapp Herbert F., Hardesty John O.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 1, 25—30 (англ.)

Проведены лабор. опыты аммонизации простого (ПС) и двойного (ДС) суперфосфатов в закрытом вращающемся барабане. При аммонизации ПС и весовом соотношении $NH_3 : P_2O_5 = 6 : 20$ степень абсорбции (СА) NH_3 при повышении влажности от 1 до 7% соответственно возрастает с 70 до 96% и при уменьшении средней величины частиц от 2,5 до 0,1 *мм* — с 84 до 100%. При аммонизации ДС в весовом соотношении $NH_3 : P_2O_5 = 4 : 20$ при увеличении частиц от 0,18 до 4 *мм* СА уменьшается при твердом ДС со 100 до 49%, а при мягком пористом — со 100 до 85%. Увеличение продолжительности аммонизации ПС от 1 до 4 мин. почти не влияет на СА при весовом соотношении $NH_3 : P_2O_5 = 4 : 20$, но увеличивает СА с 72 до 88% при $NH_3 : P_2O_5 = 7 : 20$. Повышение т-ры р-ции от 50 до 88° при ПС ($NH_3 : P_2O_5 = 7 : 20$) не влияет на СА; повышение т-ры от 65 до 102° при ДС ($NH_3 : P_2O_5 = 5 : 20$) увеличивает СА с 79 до 90%. Смешение ПС с другими удобрениями не изменяет его абсорбционных свойств. После месячного хранения ПС при 30° уменьшение P_2O_5 водорастворимой и увеличение P_2O_5 цитратнонерастворимой являются прямолинейными функциями кол-в абсорбированного NH_3. Е. Б.

62126. **Влияние состава на физические свойства удобрений. Тербетт, Мак-Артур** (Influence of formulation on the physical properties of fertilizers. Turbett Forrest L., MacArthur James G.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 10, 506—513 (англ.)

Разработан лабор. метод определения слеживаемости удобрений. В лабор. и заводском масштабе исследовано влияние состава аммонизирующего р-ра (АР) и жидкой фазы удобрения N—P—K 3—12—12 на его слеживаемость. Физ. свойства удобрения зависят от свойств исходного суперфосфата и состава АР; их можно улучшить регулированием состава АР — увеличением соотношения $NH_3 : NH_4NO_3$. На слеживаемость заметно влияет кристаллизация солей из жидкой фазы и форма кристаллов; влажность и степень аммонизации влияют незначительно. Е. Б.

62127. **Пуск новой установки для производства жидких смешанных удобрений. Франклин** (New liquid mixed fertilizer plant in operation. Franklin C. E.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 2, 50—51, 116—117 (англ.)

Описана демонстрационная установка фирмы Филлипс Петролеум Компани в Скотсблафф (Небраска, США) для произ-ва жидких удобрений 8-24-0 и 15-15-0. Для снижения потерь аммиака H_3PO_4 нейтрализуют в реакторе из нержавеющей стали 25%-ной аммиачной водой, получаемой из безвод. NH_3 и охлаждаемой до т-ры $<32°$. При нейтр-ции поддерживают т-ру $<66°$ циркуляцией р-ра через испарительный холодильник. Реактор снабжен pH-метром со звуковым сигнализатором. Удобрение 8-24-0 имеет pH 6,8. За 8-часовую смену проводят 3 операции по 14 *т*; установку обслуживает один аппаратчик. Е. Б.

62128. **Условия грануляции и товарные свойства гранулированных органо-минеральных удобрений. Гусев С. П., Чернов М. С.,** Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 223—234

Разработан способ гранулирования смесей суперфосфата (С) с осадками сточных вод (ОСВ) после метанового брожения, содержащими N, P и K, и с торфом в барабанном агломераторе. При различных соотношениях компонентов определены оптимальные условия для получения желательного гранулометрич. состава продукта: влажность смеси, скорость вращения агломератора, продолжительность агломерации, т-ра сушки. При смешении С с ОСВ относительное содержание P_2O_5 водорастворимой (**I**) снижается значительно, а P_2O_5 цитратнорастворимой (**II**) — незначительно, причем с увеличением содержания ОСВ ретроградация увеличивается. При смешении С с торфом ретроградация **I** во **II** происходит в меньшей степени, а ретроградация **II** — интенсивнее, чем при смешении с ОСВ. Прочность гранул из смеси сырого ОСВ с С выше, чем у гранулированного С, причем с увеличением содержания ОСВ прочность гранул повышается. Прочность гранул из смеси С с торфом несколько ниже, чем с ОСВ. При понижении влажности исходного ОСВ прочность гранул снижается; высушенный ОСВ применять нецелесообразно. Гранулы из смеси С с ОСВ не снижают всхожести семян при совместном хранении в течение суток и обладают хорошей рассеваемостью. Эффективность С в составе полученных гранул в 2—3 раза выше гранулированного С. Г. Р.

62129 П. **Способ и аппарат для получения фосфорных удобрений. Шерер** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Phosphatdüngenmitteln. Scherir Fritz). Пат. ФРГ 926852, 25.04.55

Для получения фосфорных удобрений с высоким содержанием цитратнорастворимой P_2O_5 в ранее полученный движущийся в печи расплав подают одновременно: измельченный природный фосфат (Ф); тонкоизмельченное твердое топливо (Т), напр. бурый или непромытый каменный уголь, содержащие до 25% золы, или газ, напр. генераторный; флюсы, напр. шлак + песок или шлак с большим содержанием SiO_2; воздух или воздух + O_2. Расплавленный продукт выпускается из печи периодически или непрерывно, а затем гранулируется и измельчается. Можно также вводить в печь избыток Т и получать вместе или отдельно газы сухой перегонки и газификации; в этом случае печь служит одновременно газогенератором с жидким шлакоудалением. Печь закрыта сверху, имеет рубашку для охлаждения и футерованную ванну; воздух (или продукты сжигания газа) подается тангенциально у днища, благодаря чему происходит циркуляция расплава в ванне; с другой стороны ванны, ниже уровня расплава при помощи шнека (или сжатого воздуха) подаются Ф, Т и флюсы. Ванна, а также печь могут быть разделены перегородкой на 2 зоны; нагрева (и газификации при избытке Т), куда подается воздух, и подачи Т (и сухой перегонки); в этом случае должно быть предусмотрено устройство для циркуляции расплава через обе зоны. Пример: при подаче смеси (в %): шлака бурого угля 19, песка 4, Ф 28, бурого угля 49 в расплав с т-рой 1600° получен продукт, содержащий (в %): P_2O_5 20, CaO 50, SiO_2 9, Fe-окислы 10. Е. Б.

62130 П. Камеры для производства суперфосфата и т. п. Мориц (Apparatus for the manufacturing of superphosphate and the like. Moritz J.). Англ. пат. 714853, 1.09.54

Патентуются несколько вариантов конструкции камеры непрерывного действия. Суперфосфатная пульпа поступает в образуемое наружной стенкой и центральной трубой кольцевое пространство, где при вращении камеры масса схватывается, а затем вырезается вращающейся каруселью с насаженными на ней ножами. Наружная стенка неподвижна и образует единое целое с крышкой, а днище и соединенная с ним центральная труба вращаются на опорном подшипнике и опираются на ролики. Между точкой подачи пульпы и каруселью расположена неподвижная перегородка, препятствующая попаданию на карусель жидкой массы. Вырезанный суперфосфат падает на транспортер. В других конструкциях: а) кольцевая камера имеет трапецоидальное сечение, так что суперфосфатная масса благодаря своему весу стремится отделиться от стенок; б) центральная труба цилиндрична, диаметр наружной стенки увеличивается книзу, днище имеет уклон к периферии; в) ось карусели находится вне большего диаметра днища. Е. Б.

62131 П. Способ и аппаратура для получения фосфорного удобрения. Мюллер, Хога (Verfahren und Einrichtung zum Herstellen von Düngephosphat. Müller Franz, Hoga August). Пат. ФРГ 928172, 26.05.55

Способ получения фосфорного удобрения прокаливанием природного фосфата (Ф) (в смеси с содой и каменным углем) во вращающейся печи отличается тем, что тонкоизмельченный Ф подогревается во взвешенном состоянии газами, отходящими из печи и просасываемыми хвостовым вентилятором через несколько циклонов (Ц), включенных последовательно и расположенных один над другим попеременно в 2 ряда. Ф подается в газопровод между предпоследним и последним (по ходу газов) Ц и движется противоточно, причем из каждого Ц, за исключением 1-го, Ф спускается по трубе, входящей по оси в вертикальную часть соответствующего газопровода. У нижнего конца трубы установлена на некотором расстоянии воронка, образующая из Ф затвор для газа и равномерно распределяющая Ф в потоке газа. У 1-го Ц затвор в трубе создается клапаном с противовесом. Последний Ц может быть заменен двумя параллельными Ц; между ними и вентилятором включается мультициклон для тонкой очистки газов, из которого пыль возвращается в печь через шнек и камеру с порогом, образующим из пыли затвор для газов. В один из газопроводов, ведущих к Ц, поступают также отходящие газы из холодильника конечного продукта. Ц и газопроводы футерованы; последний Ц, где т-ра значительно ниже, теплоизолирован. Г. Р.

62132 П. Способ обработки природного фосфата для извлечения фтористых соединений и производства удобрений. Миллер (Process of treating phosphate rock for recovery of fluorine chemicals and production of fertilizers. Miller Ralph) [The Chemical Foundation, Inc.]. Пат. США 2728634, 27.12.55

Природный фосфат (ПФ) разлагают смесью H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ и получают аммонизированный суперфосфат. Выделяющийся SiF_4 поглощают водн. р-ром, содержащим $\sim$2 молей NH_4F на 1 моль поглощаемого SiF_4; р-р нейтрален и не требует коррозионностойкой аппаратуры; SiO_2 при абсорбции не выделяется. Из полученного р-ра $(NH_4)_2SiF_6$ осаждают аммиаком гидрат SiO_2, который отделяют от р-ра NH_4F. 1/3 этого р-ра возвращают на абсорбцию SiF_4, а остальное кол-во обрабатывают сульфатом Na, причем осаждается NaF, который отделяют от р-ра $(NH_4)_2SO_4$; последний добавляют к H_2SO_4, подаваемой на разложение ПФ. Е. Б.

62133 П. Удобрение. Земель (Düngung. Semel Georg von) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 928835, 20.10.55

Патентуется применение меламина (содержит 66% N, негигроскопичен) в качестве удобрения — одного или в смеси с другими удобрениями, содержащими N, Р или K. Г. Р.

См. также: 62470

ПЕСТИЦИДЫ

62134. Пивал— антикоагулянтный родентицид. Бентли, Роу (Pival, an anti-coagulant rodenticide. Bentley E. W., Rowe Marian), J. Hyg., 1956, **54**, № 1, 20—27 (англ.)

Против крыс *Rattus rattus* и *R. norvegicus* испытан пивал (2-пивалил-1,3-индандион) (I) в сравнении с варфарином (II). В конц-ии 0,025% (на овсяной приманке) I менее токсичен для *R. norvegicus*, чем II, но одинаково токсичен для *R. rattus*. I замедляет развитие плесени на зернах приманки. З. Н.

62135. Пестицидные препараты. Гопкинс (Pest control chemicals. Hopkins D. P.), Manufact. Chemist, 1956, **27**, № 2, 65—66 (англ.)

Краткий обзор новейших средств борьбы с паршей яблонь, препаратов для фумигации зерна, инсектицидов группы эфиров тиофосфорной к-ты и антибиотиков, используемых для борьбы с болезнями растений. Ю. Б.

62136. Новые антипаразитарные препараты и их применение в садоводстве. Вантюра (Nouveautés dans la gamme des produits antiparasitaires, leur application en horticulture. Ventura E.), Jard. France, 1953, № 1, 15—24 (франц.)

Обзор новейших инсектофунгицидов и результатов их применения, доложенных на Международном съезде по фитофармации в 1952 г. в Париже. К. Г.

62137. Современные средства борьбы с вредителями. Прёйсс (Moderne mittel aus der Schädlingsbekämpfung. Preuß Fr. Rolf), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 6, 110—112 (нем.)

Краткий обзор инсектицидов из группы хлорированных углеводородов и фосфорорганич. соединений. Ю. Б.

62138. Изучение химического строения и инсектицидной активности. X. Синтез 1,1-бис-(*n*-хлорфенил)-2,2-дихлорпропана. Такахара, Хамада (Studies on chemical constitution and insecticidal activity. X. Synthesis of 1,1-bis-(p-chlorophenyl)-2,2-dichloropropane. Takahara Hirokazu, Hamada Masayuki), Ботю кагаку, Scient. Insect. Control, 1956, **21**, № 1, 20—22 (англ.; рез. япон.)

1,1-бис-(*n*-хлорфенил)-2,2-дихлорпропан получен следующим образом: из хлорангидрида бис-(*n*-хлорфенил)-уксусной к-ты, Na и малонового эфира получен 1,1-бис-(*n*-хлорфенил)-ацетон (Erlenmeyer, Bitterli, Sorkin, Helv. Chim. Acta, 1948, **31**, 466), который нагревался с PCl_5 при 150—170° 3 часа, полученное масло перегонялось при 185—195°/1,8 *мм* и очищалось на колонке с активированной Al_2O_3 (р-ритель *н*-гексан). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 19830. З. Н.

62139. Приготовление и токсичность 1,1-бис-(*n*-фторфенил)-2,2,2-трихлорэтана. Хамада, Нагасава (1,1-Bis-(p-fluorophenyl)-2,2,2-trichloroethane の合成とその毒性. 浜田昌之), 長澤純夫), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control., 1956, **21**, № 1, 4—7 (япон.; рез. англ.)

1,1-бис-(*n*-фторфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДФДТ) получен конденсацией хлораля с фторбензолом в присутствии H_2SO_4. Керосиновые р-ры ДФДТ в 0,5—4%-ных

конц-иях в 1,34—1,49 раз токсичнее для комнатной мухи *Musca domestica vicina* Macq., чем *n,n'*-ДДТ. З. Н.

62140. Действие аэрозолей линдана на насекомых—вредителей запасов зерна. I. Исследование концентрации, проникновения и остатков линданового дыма на насекомых в амбарах. Ида, Кацуя (倉庫內に於ける Lindane aerosol (煙霧)の濃度, 附着量, 滲透量及びその殺虫効果に關する研究. Lindane aerosol の貯穀害虫に對する防除効果. I. 伊田基, 勝屋志朗), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control, 1956, **21—1**, Febr., 7—14 (япон.; рез. англ)

Путем окуривания амбара линданом (γ-ГХЦГ) (I) с помощью спец. дымовых шашек изучено распределение I по амбару и его действие на рисового долгоносика. Конц-ия I в воздухе исследовалась методом пропитки с последующим полярографич. определением I. Кол-во остаточного I на различных поверхностях, а также действие остатков I на насекомых, определяли путем снятия I с поверхности на фильтровальную бумагу. В заполненном помещении относительное кол-во I в воздухе значительно меньше, чем в пустом. Так, уже через 30 мин. после окуривания в центре амбара, заполненного штабелями мешков с зерном, кол-во I в воздухе составляло 57,73% (от теоретически рассчитанного кол-ва при равномерном распределении дыма), а в пустом — 85,54%, что указывает на поглощение I зерном. Изучение распределения I на поверхностях амбара показало, что кол-во остатка на верхних поверхностях (пол) было в 10 раз больше, чем на нижних (потолок), как в пустом, так и в заполненном амбаре. На полу через 1 день кол-во I было (в 1 *мг* на 95 *см*²) 2,5, через 2 недели 0,6—1, через 5 недель до 0,084; наибольшая сохраняемость остатков I была на мешках с зерном (через 1 день 1,84, через 2 недели 1, 16 и через 5 недель 0,09). Кол-во испаренного I было 660 *г* на 1080 *м*³. При 24-часовом контакте насекомых с отравленной поверхностью (I, снятый на фильтровальную бумагу диам. 9 *см*) 100%-ная смертность достигалась во всех случаях даже через 36 час. после окуривания. Через 2 месяца 100%-ная смертность наступала для всех случаев после 48-часового контакта. После 24-часового контакта наибольшая (40—60%) смертность наступала только при контакте с бумагой, на которую перенесены остатки I с поверхностей пола и мешков. В контроле (чистая бумага) смертность 0. Проникновение I в массу зерна исследовалось зарыванием бумаги в зерно на определенную глубину с последующей посадкой насекомых на эту бумагу. Получены следующие результаты (приведены смертность в % для глубины в 1,2, 4 и 6 *см* при контакте 24, 48 и 72 час.): 53,3, 100,—; 33,3, 50 и 100; 23,3, 56,6 и 100; 6,6, 86,6 и 100. В окуренном амбаре личинки *Plodia interpunctella* Hüb. выползали из мешков с зерном через 20 час. после окуривания, 80% их погибало через 48, а 100% через 144 час. З. Н.

62141. Фумигация бобов какао бромистым метилом. Спон, Сесселер (Fumigatie van cacaobonen met methylbromide. Spoon W., Sesseler W a. M.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1955, **23**, № 10, 355—357 (голл.)

Для уничтожения личинок *Ephestia* и других вредителей бобов какао применяют фумигацию в течение 24 час. CH_3Br в конц-ии 16—48 *г/м*³ воздуха. После окуривания CH_3Br в дозе 34 *г/м*³ в бобах было найдено 80—39 *мг/кг* Br, причем в мякоти бобов 13, а в скорлупе 119 *мг/кг*. При дегустации шоколада из обработанных бобов установлено наличие привкуса в горьком шоколаде и отсутствие такового в молочном. К. Г.

62142. Зависимость между химическим строением и инсектицидной активностью иодистых алкилов как фумигантов. Хассалл (Relationships between the chemical constitution and fumigant toxicity of the alkyl iodides. Hassall Kenneth A.). Ann. Appl. Biol., 1955, **43**, № 4, 615—629 (англ.)

Изучена активность в борьбе с амбарным долгоносиком *Calandra granaria* следующих иодистых алкилов: CH_3-, C_2H_5-, *н*-C_3H_7-, *н*-C_4H_9-, *н*-C_5H_{11}-, *н*-C_6H_{13}-, *н*-C_7H_{15}-, *изо*-C_4H_9-, *изо*-C_5H_{11}-, *изо*-C_6H_{13}- (т. кип. 169° с разл.), оптич. активный C_5H_{11}-, *втор*-C_3H_7,- *втор*-C_4H_9-, *втор*-C_5H_{11}- (т. кип. 145°с разл.), *втор*-C_6H_{13}-(155—157° с разл.), *втор*-C_7H_{15}-(143—147° с разл.), *трет*-C_4H_9-, *трет*-C_5H_{11}- и *трет*-C_6H_{13}. Вторичные и третичные иодистые алкилы оказались менее эффективными фумигантами по сравнению с первичными. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 29417. Ю. Б.

62143. Е-605 в хозяйстве. Химические, фармакологические и физические свойства этого препарата. Шмидт (E 605 in der Wirtschaft. Der chemische, pharmakologische und physiologische Charakter dieses Phosphorsäureesters. Schmidt Hans Walter), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 7, 177—178 (нем.)

Указывается на исключительную токсичность для теплокровных животных препарата Е-605 (паратиона) и на необходимость введения ограничений в продаже Е-605 наравне с другими сильнодействующими ядами. Ю. Б.

62144. Об ядовитом действии неорганических солей, α-хлорнафталина и инсектицидов контактного действия на древоточцев ***Limnoria*****. Беккер** (Über Giftwirkung von anorganischen Salzen, α-Chlornaphthalin und Kontaktinsektiziden auf die Holzbohrassel Limnoria. Becker Güther), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 12, 457—461 (нем.)

В опытах в аквариуме изучены хим. средства предохранения древесины от древоточцев *Limnoria*. Мало эффективными оказались трудновымываемые смеси солей: хромат и арсенат, хромат, арсенат и фторид, хромат и $ZnCl_2$. Технич. α-хлорнафталин вымывается из древесины морской водой и уступает по эффективности каменноугольному маслу. Хорошо предохраняют древесину смеси солей Cu и Cr. Токсичными для *Limnoria* оказались ДДТ, δ-ГХЦГ, хлордан, альдрин, дильдрин, токсафен и, особенно, γ-ГХЦГ, а α- и β-изомеры ГХЦГ неактивны. Древоточцы-молюски *Teredo* отличаются по своей чувствительности к перечисленным препаратам от *Limnoria*. Ю. Б.

62145. Пибутрин — новый неядовитый инсектицид. Мальмборг («Pybuthrin» — ett nytt giftfritt vapen mot födoämnesförstörande insekter. Malmborg Clarence von), Hyg. revy, 1955, **44**, № 8, 369—372 (швед.)

Для защиты пищевых продуктов от насекомых применяется пибутрин (пиренон) — смесь пиретрума с пиперонилбутоксидом; последний усиливает действие пиретрума в 3—15 раз и стабилизирует его. К. Г.

62146. Пиретрум в Восточной Африке. Фьюэлл (East African pyrethrum. Feuell A. J.), Chem. Trade J. and Chem. Engr., 1956, **138**, № 3589, 629—631 (англ.)

Рассмотрено состояние произ-ва пиретрума в Кении в связи с развитием промышленного получения синтетич. аналога пиретринов аллетрина. Ю. Б.

62147. Стабильность аллетрина и пиретринов. Фриман (Stability of allethrin vs. pyrethrins. Freeman Stanley K.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 2, 131, 133, 135 (англ.)

Проведено исследование действия тепла и УФ-излучения на аллетрин (I) и природные пиретрины. При хранении технич. I в течение 5 лет при 5° чистота препарата снизилась с 93,5 до 91%, общая кислотность возросла с 0,7 до 2,5%, содержание аллетролона повысилось с 0 до 1%, кол-во ангидрида хризантемовой к-ты умень-

шилось с 3,7 до 3,1%, цвет в условных единицах изменился с 6 до 9. После 5 лет хранения при комнатной т-ре (20—35°) изменение соответствующих величин было следующее: 93,5—78,8%; 0,7—7,5%; 0—7,5%; 1,6—0%; 6—14. Анализ I, хранившегося при 75 и 105°, дал следующие результаты (приведены указанные выше величины (в %) соответственно для I, хранившегося при 75 и 105°): начало хранения, 93,5 и 93,5, 0,4 и 1, 0,1 и 0,1, 2 и 0,5, 6 и 6; на 1-й день — 93,5, 1,5 и 1,5,— и 0,3, 0,4 и 0,0,— и 7; 30-й (для 75°) и 50-й (для 105°) дни 93,8 и 86,9, 1,8 и 3, — и 2,— и—, 13 и 18; на 90-й день 91 и 82,1, 2,2 и 3,1, 0,2 и 2,5,— и —, 14 и —; на 200-й день (для 75°) 91, 2,3, 0,6,—; 15. З. Н.

62148. Влияние трех инсектицидов на нитрификацию и аммонификацию почвы и на образование клубеньков у бобовых. Санчес (Efectos de tres insecticidas sobre los processos de amonificacion y nitrificacion en el suelo y sobre la nodulacion de dos loguminosas. Sanchez Orlando E.), Bol. Compañía administr. Guano, 1955, **31**, № 7, 15—23 (исп.; рез. англ.)

ГХЦГ в дозе 10 *кг/га* способствовал увеличению образования NH_3 в почве, также действовал хлордан (I) в дозах 4 и 8 *кг/га* и токсафен (II) в дозах 20 *кг/га*; II стимулировал образование нитратов, в особенности при дозе 20 *кг/га*, I и ГХЦГ уменьшали образование нитратов. Образование клубеньков у *Phaseolus vulgaris* и *Crotalaria juncea* уменьшилось при действии ГХЦГ и II. I влияния не оказал. К. Г.

62149. К методике испытаний почвенных фунгицидов. Томан, Штёта, Шкробал (Příspěvek k metodice zkoušek půdních fungicidů. Toman Miroslav, Štota Zdeněk, Škrobal Mirkо), Biológia, 1956, **11**, № 1, 12—21 (чеш.; рез. русс., нем.)

Разработан простой метод испытания активности почвенных фунгицидов (ПФ) с использованием цветной капусты (ЦК) и грибков *Rhizoctonia solani*, вызывающих полегание молодых растений ЦК. Изучаемые соединения в виде 20%-ных дустов вносят в почву одновременно с посевом семян ЦК при норме расхода дустов 6,3—63 *г/м*². Графич. изображение процессов прорастания и полегания растений ЦК показывает фунгицидное и гербицидное действие изучаемых соединений. Проведено сравнительное изучение активности следующих ПФ: агронал (препарат фенилмеркурбромида с содержанием 1,6—2,0% Hg), тритизан, пентахлорнитробензол, гексахлорбензол, 1,2,4-трихлор-5-нитробензол (I), 1,2,4-трихлор-3,5-динитробензол (II), 1,2,4,5-тетрахлор-3,6-динитробензол,1,2,4,5-тетрахлор-3-нитробензол (III), тетраметилтиурамдисульфид, 4-хлор-3-нитробензолсульфонат Na, диметилдитиокарбамат Zn, 2,4-динитро-1-роданбензол (IV), *о*-хлорнитробензол (V), *п*-хлорнитробензол (VI), 2,5-дихлор-4-нитрофенол (VII) и 2,4-динитрохлорбензол (VIII). Наиболее активными ПФ оказались II и III. Токсичными для растений являются I, III, IV, V, VI, VII и VIII. Ю. Б.

62150. Новый почвенный фумигант-гербицид. Байвинс, Кофранек (New soil fumigant. Bivins Jack L., Kofranek Anton M.), Gertified Milk, 1956, **31**, № 1, 3 (англ.)

Изучена возможность борьбы с сорняками на посевах зерновых с помощью предпосевной обработки почвы новым фумигантом — вапамом (I). Перед обработкой I и после нее почву поливают 606 *л* воды на 100 *м*². Достигается увеличение урожая зерновых и отличное подавление следующих видов сорняков (указана норма расхода I в *кг* на 100 *м*²): дикий редис 7,2; марь белая 7,2; свинорой 4,8—7,2; дикая горчица 2,4—7,2; мокрица 2,4—7,2; ясколка полевая 2,4—7,2; чертополох 2,4—7,2; паслен 2,4—7,2. Устойчивыми к I оказались аистник мускусный и колючий клевер. I действует так же, как фунгицид против *Sclerotinia sclerotiorum*. I мало токсичен для человека. Ю. Б.

62151. Применение ароматических растворителей для борьбы с подводными сорняками в ирригационных каналах. Бранс, Ходжсон, Арл, Тиммонс (The use of aromatic solvents for control of submersed aquatic weeds in irrigation channels. Bruns V. F., Hodgson J. M., Arle H. F., Timmons F. L.), Circ. U. S. Dept. Agric., 1955, № 971, 33 p. (англ.)

Из двух фракций нефтяного (НР) или каменноугольного (КР) р-рителей (т-ра вспышки 26,7° и 26,7°, начальная т. кип. 137 и 135°, т-ра выкипания ⩽ 10% 141° и —, т-ра выкипания ⩾90% 200 и 168°, конечная т. кип. 215 и 185° и содержание ароматич. компонентов⩾85 и 75% для фракции A и B соответственно), испытанных в лабор. условиях, для полевых опытов отобрана наиболее активная фракция A (I). I применялась в виде эмульгирующихся препаратов с 5—10% нефтяных сульфонатов (НС) или 2% неионных поверхностноактивных в-в (НПВ). Препараты с НС давали удовлетворительные результаты на расстоянии 0,2—1,5 *км* от места введения в канал, повышенные т-ры и повышенное содержание солей в воде уменьшали действие этих препаратов. Применение препаратов с НПВ более эффективно, так как НПВ не реагируют с жесткой водой, действие таких препаратов распространялось на 8 *км* от места введения их в канал. На эффективность эмульсий оказывает влияние при одинаковых конц-иях и кол-вах скорость введения препарата в воду, скорость течения воды и степень перемешивания в месте введения. Конц-ия введенных препаратов выражалась в *л* на *м*³ воды в сек. Для различных сорняков необходимые конц-ии были 500—1000 *л* р-рителя на 1 *м*³ воды в сек. при продолжительности введения 30 мин. Длительность действия препаратов была до 8 недель. Введение того же кол-ва препарата за 1 час не ухудшало его действия, а за 15 мин.— резко снижало протяженность действия. Урожай культурных растений (кукуруза, картофель, сахарная свекла, овес) на орошенных обработанной водой участках составлял 100—120% от контрольных, урожай моркови — 91%. З. Н.

62152. Аминокислотные производные 4-хлорфеноксиуксусной кислоты и их действие на растения в предварительных отборочных опытах. Крусон, Дрейк, Ньюфелд, Фонтейн, Митчелл, Престон (Amino acid derivatives of 4-chlorophenoxyacetic acid and their plant regulating effects in preliminary screening tests. Krewson C. F., Drake T. F., Neufeld C. H. H., Fontaine T. D., Mitchell J. W., Preston W. H., Jr), J. Agric. and Food. Chem., 1956, **4**, № 2, 140—143 (англ.)

Для изучения механизма действия ростовых в-в с высокой избирательной активностью испытано действие на растения новых N-4-хлорфеноксиацетиламинокислот (приведены ацилированная аминокислота, т. пл. (испр.), выход очищ. в-ва в %, $(\alpha)^{25}$ D в пиридине (в скобках конц-ия в *г* на 100 *мл*) для L-, D- и LD-форм): аланин (I) 144—145, 47,9, +16,92 ± 0,4 (2,49); 142,5—143,5°, 40,2%, —17,31 ± 0,4 (3,4); 157—158 (из 50%-ного сп.), 36,9, —; аспарагиновая к-та (II) 144—145° (из 50%-ного сп.), 23,3,+22,91 ± 0,5 (3,12);144—145°,31,5,—23,2 ± ±0,5 (2,97); 187—188°, 26,5, —; лейцин (III) 119,5—120,5° (из 50%-ного сп.), 66,6, +8,23 ± 0,5 (2,56), 122—123°, 60, —8,04 ± 0,5 (2,71); 124,5—125,5 (из 50%-ного сп.), 41,6, —; метионин (IV) 111—112 (из 50%-ного сп.), 51,2, +7,13 ± 0,4 (3,01); 112—113°, 59,7, —8,04 ± 0,5 (2,76); 115—117°, 44, —; фенилаланин (V) 144—145°, 67,3, +15,77 ± 0,3 (5,01); 145—146°, 34,4, —16,04 ± 0,4 (2,93); 151,8—152,5°, 27,2,

—; треонин (**VI**) 131—132°, 23,4, +25,55 ± 0,6 (2,23); 131—132°, 20,—25,7± 0,3 (3,34); 150,5—151,5°, 19,4, —. Получение N-4-хлорфеноксиацетил-L-фенилаланина: к охлажденному до 5° р-ру 0,01 моля L-фенилаланина в 30 *мл* 1 н. NaOH прибавлялся по каплям р-р 0,01 моля 4-хлорфеноксиацетилхлорида (получение см. Freed, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2112). Через 3 часа смесь извлекали эфиром, экстракт промывали водой, которую возвращали к основному щел. р-ру, последний подкисляли HCl до pH 2. Выпавшие кристаллы переосаждали из этилацетата петр. эф. Остальные в-ва получали аналогично. Действие соединений испытывали ланолиновым методом на двудольных (бобы, подсолнечник, огурцы) и однодольных растениях (ячмень, кукуруза) на искривление стебля, задержку роста, эпинастию, формативный эффект и пролиферацию клеток. Все соединения на двудольных растениях проявляли меньшую активность, чем свободная 4-хлорфеноксиуксусная к-та (**VII**). Наиболее активны были L-формы (85—100% от активности **VII**). Активность D-форм уменьшалась в ряду **I**, **IV**, **II**, **III**, **VI**, **III** от 100% до 3%. На кукурузу действие L-форм всех в-в было приблизительно в 2 раза сильнее, чем **VII**; действие D-форм одинаково с действием **VII**, кроме **I**, который вдвое активнее **VII**. Наиболее слабое действие в-ва проявляли на ячмене. З. Н.

62153. Некоторые аспекты применения синтетических регуляторов роста растений на посевах овса. Уотерсон (Some aspects of the use of synthetic plant growth regulating substances in oat crops. Waterson H. A.), Agric. Progr., 1954, **29**, № 1, 54—59 (англ.)

В результате опрыскивания свободных от сорняков посевов овса р-рами 2М-4Х при норме расхода препарата 2,24—8,96 *кг/га* в период, когда растения достигли высоты 15—20 *см*, установлено снижение урожая зерна. Физ. свойства и хим. состав зерна, полученного с обработанных делянок, изменяются незначительно, а его всхожесть не снижается. Борьбу с сорняками в овсе с помощью 2М-4Х рекомендуется проводить только в случае сильного засорения посевов сорняками, способными вызвать значительное снижение урожая. Ю. Б.

62154. Подавление роста верхушек томатов с помощью α-цианкоричных кислот и родственных соединений. Плейстед (Suppression of tomato plant terminal growth by α-cyanocinnamic acids and related compounds. Plaisted Phillip H.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1955, **18**, № 5, 231—242 (англ.)

Опрыскивание сеянцев томатов α-циан-2,4-дигалоидкоричными к-тами подавляет рост стебля и кущение вновь отрастающих частей растений. Для изучения влияния изменения строения молекулы этих соединений на физиологич. активность испытаны следующие в-ва: α-циан-2,4-дихлоркоричная к-та и ее натриевая, диэтаноламиновая, триэтаноламиновая и фенилртутная соли; метиловый, этиловый и бутоксиэтоксипропиловый эфиры и анилид; этиловые эфиры α-циан-β-трихлорметил-, α-циан-β-*н*-гексил-β-метил-, α-циан-β-циклогексил-β-метил-, α-циан-β-тенил-, α-циан-β-*о*-хлоранилин- и α-циан-β-*п*-хлоранилиноакриловой и α-циан-β-*п*-хлорфенил-*п*-хлоркоричной к-ты; α-циан-, α-циан-*о*-хлор-, α-циан-*м*-хлор-, α-циан-*п*-хлор-, α-циан-3,4-дихлор- (**I**), α-циан-2-окси-5-хлор-, α-циан-2-метокси-5-хлор-, α-циан-*п*-бром-, α-циан-2-окси-5-бром-, α-циан-*п*-окси-, α-циан-3-метокси-4-окси-, α-циан-*п*-метокси-, α-циан-3-4-диметокси- и α-циан-*п*-изопропилкоричная к-ты; диэтаноламиновая соль **I**, этиловый эфир **I**, этиловые эфиры α-циан-2,3,4,5,6-пентахлор-, α-циан-2,4-дибром- и α-циан-*п*-2,4-дихлорбензилоксикоричной к-т; 2,4-дихлор, α-метил-2,4-дихлор- и α-этил-2,4-дихлоркоричная к-ты, α-циан-2,4-дихлоргидрокоричная к-та, α-цианбензиловый эфир, α-циан-*о*-метоксибензиловый эфир, α-циан-*п*-метоксибензиловый эфир, N,N-диэтиламид и 2-метилпиперидид коричной к-ты, *п*-хлоркоричная к-та, β-хлорэтиловый эфир, β-диэтиламиноэтиловый эфир и *п*-хлорфениловый эфир *п*-хлоркоричной к-ты, бензиловый эфир *п*-хлортиокоричной к-ты. Активность α-цианкоричных к-т зависит от замещения в бензольном кольце почти так же, как и активность в ряду производных феноксиуксусной к-ты. Наибольшее подавление роста в ряду монозамещ. показали α-цианкоричные к-ты, замещ. в *п*-положении Cl или Br. Максимум активности у дизамещ. к-т связан с наличием Br или Cl в положениях 2,4. Показана необходимость α-циангруппы, так как из числа 2,4-дигалоидокоричных к-т активны только те, которые имеют эту группу. Обсуждается возможная функция различных частей молекулы α-циан-2,4-дигалоидкоричной к-ты. К. Б.

62155. Борьба с сорняками в питомниках хвойных деревьев с помощью гербицидов. Бибби (Control of weeds in conifer nurseries by weedicides. Bibby K. M.), Forest Res. Notes., 1953, **1**, № 7, 17—28 (англ.)

Изучались методы борьбы с сорняками в питомниках хвойных деревьев (ХД) *Pinus radiata* и *Pseudotsuga taxifolia*. При предвсходовой обработке посадок ХД хорошие результаты получены при применении 3,5%-ного р-ра $ZnSO_4$ и 4%-ного р-ра H_2SO_4, однако р-р $ZnSO_4$ снижает при этом всхожесть семян *P. radiata* на 40%. Для послевсходовой обработки сеянцев ХД использованы следующие гербицидные нефтяные масла (НМ): вакуум-видицид С, вакуум-видицид Р (**I**), шелл видкиллер-W, шелл уайт-спирит (**II**), A. C. P. W. 63 и A. C. P. W. 65. НМ применяют путем трехкратного опрыскивания сеянцев ХД с интервалом между обработками 4 месяца и при норме расхода препаратов от 142 до 539 *л* на *га*. Только **I** и **II** показали удовлетворительные результаты, уничтожая 90% сорняков и нанося лишь незначительные повреждения сеянцам. Ю. Б.

62156 П. Способ получения пестицида. Херц (Process for the production of pest control agents. Herz E. von). Англ. пат. 716643, 13.10.54

Предложен метод фумигации PH_3 с помощью состава, содержащего М-соль (М — щел. или щел.-зем. металлы, Mg или Al) фосфорных к-т (**I**) (напр. фосфорной, фосфиновой, гидрофосфиновой или тиофосфорной) и реакционноспособный металл (**II**), напр. Al, Mg, Ca или их сплавы. При нагревании состава **I** и **II** реагируют с выделением соответствующего фосфида, который при гидролизе выделяет PH_3. Ю. Б.

62157 П. Получение приманок для борьбы с крысами, кротами и другими грызунами (Process for the production of a bait for killing rodents, moles and noxious animals with similar manner of living) [Rodentin Aktiebolag]. Англ. пат. 718162, 10.11.54

Родентицидную приманку получают при вымачивании целых зерен кукурузы в р-рах родентицидов (Р), удалении намоченных зерен из р-ра и высушивании их. При этом Р пропитывает зерна и скопляется в пористых клеточных тканях зародышевой части зерновки. В качестве Р предложено применять производные 4-оксикумарина (напр. 3-(α-ацетонилбензил)-4-оксикумарин), препараты из морского лука, паратифозные бактерии, сульфаты Tl и Cd, NaF и FCH_2COONa. Приманку пропитывают также красителями, сахаром, рыбьим жиром и мясным экстрактом. Ю. Б.

62158 П. Способ борьбы с вредителями сельского хозяйства. Грейне, Менхен, Штаудерман, Штенгер, Финкенбринк (Förfaringssätt för bekämpning av skadegörare. Greune H., Maennchen F., Staudermann W., Stenger W., Finkenbrink W.) [Farbwerke

Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Швед. пат. 151484, 13.09.55

Способ состоит в применении в сухом виде или в р-ре хлорнитрофентиазин-9-оксида с отрицательными заместителями в положениях 2 и 4. К. Г.

62159 П. Инсектицид. Пянка (Insekticid. Pianka Max) [The Murphy Chemical Co. Ltd]. Дат. пат. 79725, 15.08.55

Инсектицид содержит октаметилтетрамид пирофосфорной к-ты (I) и совместимый с ним (не разрушающий I) амид, эфир или эфир неполного амида фосфорной к-ты, напр. I (78%) и гексаметилтриамид фосфорной к-ты (II) или диэтилфосфодиметиламид. Преимущество предложенной смеси состоит в том, что инсектицидность смеси больше инсектицидности ее компонентов. Пример: инсектицидность смеси 53 ч. I и 15 ч. II составляет 158%, считая инсектицидность I за 100%. Получение II: газообразный диметиламин пропускают в 10%-ный р-р $POCl_3$ в толуоле до исчезновения р-ции на Cl^- в фильтрате, отгоняют от последнего толуол и из остатка отгоняют жидкий бесцветный II, т. кип. 90°/1 *мм*. К. Г.

62160 П. Инсектицидные препараты для окуривания (Pest control smoke generators) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 708954, 12.05.54

Препараты содержат пестицид (I): азобензол, ГХЦГ, ДДТ, ГЭТФ, ТЭПФ, паратион, изоборниловый эфир родануксусной к-ты, тетрахлорэтан, диметилфталат *о*-дихлорбензол или их смеси, а также $Na_2Cr_2O_7$ (II) и $K_2S_2O_8$ (III) в соотношении от 2 : 3 до 3 : 2. Кроме того, препарат может содержать нитрат гуанидина (IV) в соотношении к смеси II + III ⩽1 : 4 (лучше 1 : 10). Соотношение I к смеси II + III + IV от 1 : 10 до 3 : 2. I может быть непосредственно смешан с II и III или находиться отдельно от них, однако в последнем случае I помещают так, чтобы он увлекался горячими парами, выделяющимися при экзотермич. разложении смеси. Ю. Б.

62161 П. Способ уничтожения нематод в почве. Джеймсон, Саклинг (Sätt att behandla jord för utrotning av nematoder. Jameson H. R., Suckling C. W.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 151483, 13.09.55

Способ состоит в обработке почвы азидом щел. металла, преимущественно NaN_3. К. Г.

62162 П. Инсектицид для уничтожения эктопаразитов домашних животных окуриванием (Rygemiddel til bekaempelse af ektoparasitter hos hus-og nyttedyr.) [Farbenfabriken Bayer]. Дат. пат. 79789, 29.08.55

Инсектицид для уничтожения эктопаразитов окуриванием содержит горючую массу и метансульфофторид, а также компоненты, впитывающие сульфофториды. Для удаления паразитов кур достаточно испарить 300 *мг* метансульфофторида на 1 $м^3$ курятника с помощью горючей смеси из (в %): опилок 30, $BaCO_3$ 37, KNO_3 7, $Ba(NO_3)_2$ 24, декстрина 2. К. Г.

62163 П. Инсектицид. Гринвуд, Стивенсон (Sätt att bekämpa insekter. Greenwood D., Stevenson H. A.) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Швед. пат. 151377, 30.08.55

Инсектицид помимо р-рителя или носителя содержит активное соединение общей ф-лы: $XSCH_2Y$, где X — незамещ. фенильный радикал, или так же, как и Y — фенильный радикал, замещ. одним или несколькими Cl-атомами, напр. *n*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфид, *n*-хлорбензилфенилсульфид, *о*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфид, *м*-хлорбензил-*n*-хлорфенилсульфид. К. Г.

62164 П. Репелленты насекомых. Сочеч (Insect repellents. Socec Edmund M.). Канад. пат. 509617, 1.02.55

Р-р, отпугивающий насекомых, содержит: а) пиперонилбутоксид (I) и пиретрин (II) (⩾7,5 вес.%), ⩾16% эмульгатора (триолеат сорбита или его полиоксиалкиленовое производное), небольшое кол-во нефтяной фракции и остальное воду; или б) (без нефти) ~10% I, 1% II, 16% эмульгатора и 73% воды. Ю. Б.

62165 П. Приспособление для введения инсектицидов в почву (Redskab til indførelse af et insekticid under jordoverfladen.) [Pest Control Ltd]. Дат. пат. 79541, 11.07.55

Приспособление для введения в почву инсектицида состоит из стержня с головкой на одном его конце, состоящей из твердого системного инсектицида (СИ), напр., *бис*-(изопропиламино)-фосфиноксида или жидкого СИ на носителе, напр. гипсе или формованной смеси измельченного минерала и связующего. Головка покрыта пленкой из в-ва, растворимого в почвенной влаге, напр. камеди, желатины, ацетилфталилцеллюлозы или ацетилбутирилфталилцеллюлозы. В качестве жидких СИ применяют производные фтор- или азидофосфорных к-т. К. Г.

62166 П. Способ предохранения текстиля от разрушительного действия биологических факторов. Хиггинс, Рид (Verfahren zum Schutz von Textilien gegen biologische Angriffe. Higgins Eric Berkeley, Read Alfred Edward). Пат. ФРГ 936327, 7.12.55

Способ предохранения текстиля от действия грибов, бактерий и насекомых состоит в обработке его соединениями с общей ф-лой (R′O)(R″O)POOX, где R′ — пентахлорфенил, а R″ — фенил, *о*-, *м*- и *n*-метил-; 2,4,6-триметил-, *n*-хлор-, 2,4,6-трихлор-, пентахлор-, 4,6-дихлор-2-метил-, 2,4,6-трибром-, 2,6-дибром-4-изопропил-, дихлордиметил- и *n*-нитрофенилы, α-нафтил, β-нафтил, радикалы β-нафтил-3,6-дисульфокислоты, фенилмеркурацетата, фенил-4-сульфокислоты, фенил-4-сульфамида, *n*-аминофенил, *n*-роданфенил, *n*-цианфенил, *n*-карбоксифенил, *n*-карбоксиамидофенил; X—H или металл. Получение. 1. 535 *г* пентахлорфенила (I) расплавляют и при 290° в течение 10 час., пропускают 160 *г* парообразной $POCl_3$. Полученный дипентафенилхлорфосфат кипятят с водн. р-ром NaOH, выделившийся дипентахлорфенилфосфат Na (II) отфильтровывают, обрабатывают разб. HCl (к-та) и получают 430 *г* технич. дипентахлорфенилфосфата (III). Для получения чистого III производят очистку II от трипентахлорфенилфосфата обработкой его толуолом. 2. Через расплавленную смесь 266,5 *г* I и 108 *г* *о*-крезола при 290° в течение 10—12 час. пропускают 160 *г* парообразного $POCl_3$ и обычным путем выделяют пентахлорфенил-*о*-крезилфосфат, содержащий в качестве примеси небольшое количество III и ди-*о*-крезилфосфата. Для приготовления концентрата эмульсии (КЭ) 50 *кг* II смешивают с 4 *кг* диспергатора, добавляют 45,5 *кг* воды и смесь перемешивают в шаровой мельнице. Добавлением NaOH к КЭ устанавливают pH 8—9 100 *мл* 2%-ного р-ра КЭ, смешивают с 1600 *мл* H_2O, 100 *мл* 10%-ного р-ра Na_2SO_4, 100 *мл* 2%-ной H_2SO_4 и 100 *мл* 1%-ного р-ра кислого красителя и полученной смесью обрабатывают 100 *г* шерсти. Текстиль, содержащий 0,5% III, не подвергается нападению мехового жучка и кожееда *Attagenus Piceus* даже после неоднократной стирки. Ю. Б.

62167 П. Получение фунгицидных препаратов на основе кадмиевой соли 8-оксихинолина. Хеймонс, Шнабель (Verfahren zur Herstellung fungicider Zubereitungen auf der Basis des Cadmium-8-oxychinolins. Heymons Albrecht, Schnabel Willy) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 936607, 15.12.55

Для получения растворимых фунгицидных препаратов, содержащих Cd-соль 8-оксихинолина (I), Cd-соль I растворяют в органич. насыщ. или ненасыщ. к-те, содержащей 8—28 С-атомов (напр., олеиновая (II) или нафтеновые (III) к-ты) и разбавляют органич. р-рите-

лем, напр. C_6H_6 (IV), тетралином (V), скипидаром (VI), льняным маслом (VII), трихлорэтиленом (VIII) и другими галоидированными углеводородами. Полученный р-р можно применять и в виде водн. эмульсий. Препараты можно получать также из Cd-солей органич. к-т и I. В составы могут добавляться также другие фунгициды, инсектициды, гидрофобизирующие и огнестойкие добавки. Полученные составы по своей фунгицидной активности превосходят препараты, содержащие Cu-соли I, они не ядовиты и бесцветны. Пример 1-й : 900 *г* чистой II или очищ. III и 100 *г* сухой Cd-соли I нагревают при перемешивании до 160° и получают 1 *кг* 10%-ного р-ра Cd-соли I, смешивающегося во всех отношениях с растительными маслами, IV, V, VI, VII, VIII и др. р-рителями. 10%-ный р-р Cd-соли I с добавкой тилозы и смачивателя дает с водой эмульсии. При добавке подобного рода 20%-ной водн. эмульсии в 1 *кг* водн. клеевой краски, содержащей 450 *г* отмученного мела, белый цвет краски не изменяется. Пример 2-й : 16,9 *г* сухой Cd-соли II и 76 *г* чистой II нагревают при 120° до получения гомог. р-ра, затем при 75° вносят 7,25 *г* I и получают 10%-ный р-р Cd-соли I. Аналогично получают 20%-ный р-р Cd-соли I. Ю. Б.

62168 П. Применение производных дитиокарбаминовой кислоты для обработки растений (Application de dérivés dithiocarbamiques au traitement des végétaux) [S. O.B. I. V. A., Soc. de Biologie Végétale Appliquée]. Франц. пат. 1044939, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11031 (нем.)]

Препарат для опрыскивания, применяемый в борьбе с заболеваниями растений: мучнистой росой, монилиозом, болезнями винограда, картофеля и плодовых деревьев, содержит щел., щел.-зем., NH_4-, Fe-, Zn-, Mg- и Cu-соли метилендитиокарбаминовой к-ты. Ю. Б.

62169 П. Малолетучие составы для подавления роста растений. Кон (Low volatile compositions for controlling vegetation growth. Kohn Gustave K.) [California Spray-Chemical Corp.]. Пат. США 2719783, 4.10.55

Гербицидный состав содержит инертный наполнитель и в качестве активного начала тетрагидрофуриловый эфир 2,4-Д в фитоцидной конц-ии. Ю. Б.

62170 П. Малолетучие составы для подавления роста растений. Кон (Low volatile compositions for controlling vegetation growth. Kohn Gustave K.) [California Spray-chemical Corp.]. Пат. США 2719784, 4.01.55

Гербицидный состав содержит инертный наполнитель и в качестве активного начала фитоцидные кол-ва тетрагидрофурилового эфира 2,4,5-Т. Ю. Б.

62171 П. Метод и состав для борьбы с нежелательной растительностью. Суизи (Method and composition for the control of undesired vegetation. Swezey Arthur W.), [The Dow Chemical Co.[. Пат. США 2712991, 12.07.55

Способ торможения роста растений состоит в воздействии на прорастающие семена и молодые сеянцы ингибирующими конц-иями 2,4-дихлорфеноксипропоксипропанола или 4-хлор-2-метилфеноксипропоксипропанола. Ю. Б.

62172 П. Способ уничтожения сорняков. Райкер, Вулф (Sätt att bekämpa ogräs. Ryker T. C., Wolf D. E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Швед. пат. 150963, 02.08.55

Способ состоит в том, что сорняки обрабатывают смесью гербицидов, содержащей усиливающее гербицидный эффект соединение ф-лы: $Y_{n-1}C_6H_{6-n}NHCORR'$, где Y — галоген, NO_2, C_1— C_6-алкил или алкоксил, $n = 1$—4; R — C_1 — C_3-алкил; R'— H или R. К. Г.

62173 П. Способ и препарат для уничтожения сорняков. Баррон с (Förfarande och preparat för bekämpning av icke önskvärd vegetation. Barrons K. C.) [The Dow Chemical Co.]. Швед. пат. 150312, 14.06.55

Способ состоит в том, что на сорняки действуют препаратом, содержащим α, α-дихлорпропионовую к-ту или ее соль. К. Г.

62174 П. Гербицидные составы, содержащие алкиловые эфиры полихлорбензойной кислоты. Баумгартнер (Herbicidal compositions comprising alkyl polychlorobenzoates. Baumgartner Luther L.). Пат. США 2726947, 13.12.55

Метод борьбы с сорняками состоит в обработке мест их роста эфиром полихлорбензойной к-ты (3—5 атомов Cl) в кол-ве по крайней мере 2 *кг/га*. З. Н.

62175 П. Метод и состав для борьбы с растительностью. Масселл (Method and composition for the control of undesirable vegetation. Mussell Dorsey R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2726946, 13.12.55

В качестве гербицида применяют простой эфир 4-хлор-2-нитрофенола с 4-хлорфенолом. З. Н.

62176 П. Гербициды из замещенной мочевины. Герёвич (Substituted urea herbicides. Gerjovich Henry J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2728654, 27.12.55

Метод борьбы с сорняками состоит в обработке предохраняемого места достаточным для гербицидного действия кол-вом тризамещенной мочевины общей ф-лы: 4-R-3-R'C_6H_3NH—CO—NR''CH_3, где R — H или C_1—C_4-алкильный радикал, R'— H или CH_3 и R''— C_3H_7 или C_4H_9. З. Н.

62177 П. Гербициды и регуляторы роста растений (Plant growth regulants and phytocidal) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 693912, 8.07.53

Гербицидный и регулирующий рост растений состав в качестве активного начала содержит 1,2-дигидропиридазиндион-3,6 и его соли с щел. металлами, NH_3, Cu, Zn, Ca, Ba, Mg, Fe, алкил- и алканоламинами, а также носитель (Н), не являющийся р-рителем и (или) смачиватель (С). В качестве Н предложены маканит, тальк, пирофилит, глина и в некоторых случаях вода, а в качестве С — мыла, алкилсульфокислоты, алкилсульфаты, сульфированные и сульфонированные эфиры, сульфированные производные высокомолекулярных жирных к-т (алкиловые эфиры, гликолевые эфиры, алкиламиды), алкилированные арилсульфокислоты, алициклич. сульфокислоты, алкилсульфосукцинаты, продукты конденсации арилсульфокислот и формальдегида, моноэфиры полигликолей и высокомолекулярных алифатич. спиртов или алкилированных фенолов, моноэфиры полигликолей и высокомолекулярных жирных к-т, неполные эфиры полигидроксильных спиртов и высокомолекулярных монокарбоновых жирных к-т или смоляных к-т, неполные или полные эфиры высокомолекулярных монокарбоновых или смоляных к-т и полигликолевых эфиров или полигидроксильных спиртов, четвертичные аммониевые соли, у которых одна группа, соединенная непосредственно с азотом, имеет алифатич. радикал с $\geqslant 8$ С-атомов; амины, амиды и глиоксалидины, которые имеют алифатич. группировку, содержащую $\geqslant 8$ С-атомов или эфиры этих соединений и различных к-т. Ю. Б.

62178 П. Метод обработки растений. Денни (Method of treating plants. Denny Frank Earl) [Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc.]. Пат. США 2720452, 11.10.55

Для обработки покоящихся почек с целью ускорения их прорастания применяют водн. р-ры трихлоракрилата Ca, трихлоракриловой к-ты, трихлорацетамида

или трихлоруксусной к-ты, которые берутся в конц-ии, стимулирующей прорастание почек, но $\leqslant 1\%$. Ю. Б.

62179 П. Способ и препарат для стимулирования роста растений. Маллисон (Sätt och preparat för reglering av tillväxten av vegetation. Mullison W. R.) [The Dow Chemical Co.]. Швед. пат. 151572, 20.09.55

Стимулятор роста содержит эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты ф-лы $Cl_2C_6H_3OCH_2COO(C_3H_6O)_n$-$C_6H_4R$, где $n \sim 1$—2, R—H или алкил с 1—4 С-атомами. К. Г.

См. также; Инсектициды: механизм действия 17996Бх; токсикология 18701Бх. Бактерициды и фунгициды: лаки 63284, 63327; обработка бумаги 63423, моющие средства 63456, 63465; предохранение пищи 63628, 63630, 63774, 63750. Регулятор роста: синтез 61484; действие 63729; механизм действия 17866Бх, 18297—18300Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

62180. К разработке метода быстрой оценки качества активированного пиролюзита. Беленький М. С., Ростомян П. М., Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, вып. 12, 118—122 (рез. азерб.)

Предложен быстрый метод оценки качества активированного пиролюзита (ГАП), основанный на зависимости теплового эффекта (ТЭ) р-ции, протекающей в гальванич. элементе, от качества ГАП. Для измерения ТЭ корпус элемента до шейки помещается в калориметр с водой и, после установления теплового равновесия, замыкается на помещенное вне калориметра сопротивление 0,5 *ом*; оценкой качества ГАП служит кол-во тепла, выделившееся в течение 10—16 мин. В. Л.

62181. Сепараторы для перекисно-серебряных цинковых щелочных аккумуляторов. Шэр, Бруинс, Грегор (Separators for the silver peroxide-zinc-alkaline battery. Shair Robert C., Bruins Paul F., Gregor Harry P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, part 1, № 3, 381—385 (англ.)

Приведены результаты работ по изысканию новых материалов для сепараторов (С) Ag-Zn-аккумуляторов. Разработана технология изготовления С, состоящего из *м*-фенилендиамино — формальдегидной пленки, нанесенной на микропористый поливинилхлорид или бумагу. Испытания аккумуляторов показали, что применение этого материала в качестве С положительного электрода удлиняет срок службы аккумулятора (с 20 до 120 циклов). Лучшим материалом для С отрицательного электрода оказались обычно применяемые целлюлозные материалы. В. Л.

62182. Новый щелочной мотоциклетный аккумулятор. Беслер (Neue alkalische Motorradbatterie 6V/8Ah. Bässler), Kraftfahrzeugtechnik, 1956, **6**, № 4, 131—132 (нем.)

Описан новый щел. мотоциклетный аккумулятор (А), имеющий напряжение 6 *в* и емк. 8 *а-ч*, обладающий почти неограниченным сроком службы, стабильностью и простотой в эксплуатации и отличающийся нечувствительностью к глубокому разряду, перезарядке и переполюсовке. Размеры А не больше размеров равного по емкости и напряжению Pb-аккумулятора. Новый А состоит из 5 ячеек, каждая из которых содержит 2 положительных и 1 отрицательный электрод. В качестве электродов применяются Ni и Cd, активированные по Винклеру; электролитом служит р-р КОН. В. Л.

62183. Усовершенствованная электролитная ванна для получения фтора при умеренной температуре. Дайкстра, Кац, Клиффорд, Пауэлл, Монтиллон (Improved medium temperature fluorine cell. Dykstra J., Katz S., Clifford C. B., Powell E. W., Montillon G. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 883—887 (англ.)

Описывается усовершенствованная конструкция электролизной ванны для получения фтора. Электролиз КЕ·2HF проводится при 100—105°. Фтор выделяется на угольных анодах, а водород — на стальных катодах. Корпус может изготовляться из низкоуглеродистой стали или монель-металла; последний имеет примерно в 4 раза больший срок службы, чем сталь. Корпус ванны снабжен охлаждающей рубашкой, в которой для улучшения теплопередачи установлены перегородки. Несколько труб для охлаждения проходят внутри корпуса ванны. К крышке ванны приварены перегородки, погружающиеся на 50 или более *мм* в электролит; они разделяют катодное и анодное пространства. В ванне установлено по 2 комплекта анодов, каждый из которых состоит из 12 угольных блоков размером 32 × × 150 × 457 *мм*, расположенных в 2 параллельных ряда по 6 шт. в каждом. Активная поверхность анодов 2,98 $м^2$. Расстояние между поверхностями анода и катода 38 *мм*; D_a составляет 0,135 $а/см^2$ при нагрузке на ванну 4000 *а*. В ванне устанавливается 2 комплекта катодов, каждый комплект состоит из 3 вертикальных параллельных друг другу пластин. Токоподводы проходят через сальниковые уплотнения в крышке. На равном расстоянии между анодами и катодами устанавливаются диафрагмы, которые представляют собой проволочную сетку из монель-металла с 6 отверстиями на 1 $см^2$, приваренную к перфорированной перегородке. Выход по току 90—95%, выход по энергии ~270. Приводится описание конструкции отдельных деталей ванны, порядка пуска и эксплуатации, а также возможных причин неполадок и способов их устранения. Приводятся соображения о направлении дальнейших работ по усовершенствованию конструкции ванны. В. К.

62184. Многоячейковая установка для получения фтора. Проектирование и эксплуатация. Джейкобсон, Гендерсон, Флеминг, Левин, Маршалл (Multiple cell fluorine plant. Design and operation. Jacobson J., Henderson W. K., Fleming T. P., Levin R. W., Marshall J. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 878—883 (англ.)

Промышленная установка для получения фтора производительностью ~2 *т/сутки* состоит из 36 электролизных ванн и вспомогательного оборудования. Исходное сырье—фтористый водород. Электролиз проводится при 100—105°, напряжение 8—10 *в*. Описывается планировка оборудования, особенности эксплуатации и ремонта оборудования, система контроля и дистанционного управления, методы обнаружения неисправностей, а также мероприятия, обеспечивающие бесперебойную работу и безопасность обслуживающего персонала. В. К.

62185. Получение марганца электролитическим путем. Банерджи (Electrolytic production of manganese. Banerjee T.), J. Scient. and Industr. Res. 1953, **12**, № 10, раздел А, 457—462 (англ.)

Описана технология получения Mn гидрометаллургич. путем. Католит содержит (в *г/л*): Mn ($MnSO_4$) 24, 26, $(NH_4)_2SO_4$ 200, анолит Mn (в виде $MnSO_4$) 3—6, $(NH_4)_2SO_4$ 200; H_2SO_4 25—30, D_K = 1,8 $а/дм^2$, т-ра 30°, напряжения 1,47 *в*, pH 7,2—7,5, аноды — Pb. М. М.

62186. Структура и свойства электролитических осадков металлов. Дюнгвольд (Struktur og egenska-

per hos elektrolytisk utfelte metaller. Dyngvold Frithjof), Tekn. ukebl., 1955, **102**, № 42, 913—918 (норв.)

Описано влияние условий электролиза (конц-ия р-ра, pH, т-ра, D_k), перемешивания и блескообразующих в-в на твердость, прочность сцепления и кристаллич. структуру осадков. Н. И.

62187. Строение гальванических осадков сплавов. X. Au-Cu-сплавы. Рауб, Заутер (Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge. X. Die Gold-Kupfer-Legierungen. Raub E., Sautter F.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 3, 65—72 (нем.)

Изучено влияние различных факторов на структуру гальванич. осадков Au-Cu с целью получения покрытий, состоящих главным образом из смешанных кристаллов. В частности, исследовано влияние органич. серусодержащих соединений на поляризацию при выделении как в отдельности Au и Cu из цианистых электролитов, так и совместно при образовании сплавов из тех же р-ров; влияние pH на осаждение Au-Cu сплава. Установлено, что добавки 0,5 *г/л* метилксаната Na и K вызывают деполяризацию при выделении Cu, но увеличивают поляризацию при выделении Au. В цианистых электролитах, содержащих одновременно Au и Cu, указанная добавка почти не оказывает никакого влияния на поляризацию. Показано, что с уменьшением pH осаждение золота начинается при более положительном потенциале и исчезает область предельного тока. Рентгенографич. исследованиями установлено, что в этих условиях частично получаются смешанные кристаллы Au и Cu. Найдено, что добавки CuCN к электролиту, содержащему $Cu(CN)_3^{2-}$, приводят к образованию $Cu(CN_2)^-$, сдвигая потенциал выделения Cu в более положительную сторону так сильно, что исчезает область предельного тока в кривых J—*V* и Cu и Au начинает выделяться при низких *D*. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 29719. Ю. Ц.

62188. Очистка при помощи ультразвука. Хельд (Nettoyage par ultrasons. Held F.), Pro-metal, 1955, **7**, № 47, 564—569 (франц., нем.)

Рассматривается очистка металлич. и неметаллич. изделий при помощи ультразвука. Приводятся схема автомата для очистки, свойства и область применения звуковых генераторов, изготовленных из различных материалов. Е. З.

62189. Электрохимическая очистка поверхности металлов. Гефен (Elektrochemiczne oczyszczanie powierzchni metali. Gefen Leon), Elektronika, 1955, **1**, № 1-2, 49—54 (польск.)

Обзор способов электрохим. обезжиривания, травления и полировки металлов. В. Л.

62190. Электролитическая регенерация отработанных травильных растворов. Бреймер, Коулл (Electrolytic regeneration of spent pickling solutions. Bramer Henry C., Coull James), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 67—70 (англ.)

Проведено лабор. исследование электролитич. процесса регенерации кислых сульфатных р-ров после травления сплавов на основе Fe с применением полупроницаемых перегородок, целью которого является получение металлич. Fe, H_2SO_4 с конц-ией, пригодной для повторного применения в качестве травителя, и р-ров, не требующих обработки перед сбросом в водоемы. Перегородки, проницаемые только для катионов, изготовлялись из катионообменных смол, проницаемые только для анионов из анионообменных смол. Оба типа перегородок практически непроницаемы для воды. При введении подобных перегородок в электролизер образующаяся H_2SO_4 удаляется из католита и осаждение Fe происходит в слабокислой среде с большим выходом по току. Предварительные опыты, производившиеся с перегородками, проницаемыми только для анионов или только для катионов и с обоими типами перегородок, одновременно показали, что наибольшая скорость образования H_2SO_4 при умеренных затратах энергии наблюдалась в случае перегородки, проницаемой для анионов. Лабор. установка для регенерации травильных р-ров состояла из камеры, разделенной перегородкой, проницаемой для анионов, в катодном пространстве которой циркулировал католит — р-р подлежащий электролизу, накачиваемый из резервуара насосом. Первоначальная конц-ия католита: 0,60—70,45 *г/л* H_2SO_4 и 1,456—94,03 *г/л* Fe^{2+}, объем р-ра, поступающего в катодное пространство, 2 *л*, скорость прокачки 125—467 *мл/мин*. В анодное пространство заливалось 150 *мл* H_2SO_4 с первоначальной конц-ией 8,56—42,80 *г/л*. Катод угольный перфорированный, анод — платиновая сетка. Плотность тока 0,0332—0,0790 *а/см²*, напряжение 3,85 — 7,03 *в*. Приводятся результаты 19 опытов. Основными параметрами, влияющими на процесс, являются конц-ия к-ты в католите, плотность тока, конц-ия Fe^{2+} в католите, конц-ия к-ты в анолите и скорость прокачки католита. Кол-во к-ты, образовавшейся в анодном пространстве за 1 час, увеличивалось с повышением плотности тока, несколько повышалось с повышением конц-ии к-ты в католите и скорости прокачки. При низких конц-иях к-ты в католите (0,6—1,2 *г/л*) Fe осаждается с высоким выходом по току (до 96%), однако часть образовавшейся к-ты остается в католите. При высоких конц-иях к-ты в католите (19,9—70,5 *г/л*) Fe осаждается в виде окиси. Низкий выход по току для к-ты, образующейся в анодном пространстве, очевидно, вызван проникновением H^+ через перегородку. Для регенерации р-ров для травления в производственных условиях авторы считают возможным последовательное соединение подобных камер в батареи, в которых р-р для электролиза и регенерированная к-та движутся по принципу противотока. А. Г.

62191. Электролитическое удаление ржавчины. Принципы и применение процесса. Кэнуэрти, Ист (Electrolytic derusting. Principles and applications of the process. Kenworthy L., East T. F.), Engineering, 1954, **178**, № 4621, 235—237 (англ.)

Описан электролитич. способ удаления ржавчины с грузовых судов. М. М.

62192. Образование пятен при электролитической полировке сталей. Ибарс-Аснарес, Фелиу-Матас (Sobre el «picado» do la superficie electropulida de los aceros. Ibarz Aznárez José, Feliu Matas Sebastian), Rev. cienc. apl., 1956, **10**, № 48, 22—29 (исп.)

Исследовались причины образования пятен при электролитич. полировке нержавеющей стали 18-8, в конц. р-рах H_3PO_4, а также в электролите на основе лимонной к-ты и H_2SO_4. Показано, что появление пятен вызывают неподвижные пузырьки газа, находящиеся на поверхности металла, благодаря ускорению коррозии на границе раздела жидкость — газ. Облегчение удаления пузырьков газа, напр. при вертикальном расположении образца или при кипении электролита, уменьшает кол-во пятен. Образованию неподвижных пузырьков газа и, следовательно, появлению пятен способствуют выделения карбидов. А. Г.

62193. Твердые окисные пленки. Анодирование поверхности алюминия для повышения износостойкости.— (Hard oxide films. Anodised aluminium surfaces for wear resistance.—), Australas. Manufacturer, 1954, **39**, № 2016, 46—48, 50, 52, 54—56 (англ.)

Найдено, что образованию твердых окисных пленок способствуют относительно низкая т-ра электролита и высокая *D*. На Al-Mg-сплавах образуются пленки более твердые, чем на Al-Cu-сплавах. В противоположность более ранним исследованиям обнаружено, что вы-

сокая конц-ия электролита, которая считалась главным условием получения твердых пленок, тесно связана с температурным режимом. Так, при обычном анодировании приблизительно одинаковая твердость пленок достигается при работе в ванне с 22%-ным H_2SO_4 при 15° или в ванне с 6%-ным H_2SO_4 при 28°. Хотя на некоторых сплавах наибольшую твердость пленки удается получить при ведении процесса на постоянном токе, для сплавов, содержащих заметные кол-ва Cu или Si, наилучшие результаты дала работа на переменном токе. Л. Г.

62194. **Защитные покрытия для магния. Эвангелидес** (HAE coatings for magnesium. Evangelides H. A.), Prod. Finisching, 1954, 7, № 10, 54—60 (англ.)

Покрытие HAE образуется при обработке Mg или его сплава в щел. р-ре манганата при т-рах до 38°, $D = 16$ *а/дм*² и напряжении переменного тока, повышающемуся от нуля до 85 *в*, в продолжении 60—75 мин. Затем изделие погружают на 45 мин. в бифторидно-бихроматный р-р при комнатной т-ре и выдерживают до утра в печи без принудительной циркуляции при т-ре ~77° и относительной влажности воздуха 90%. Коррозионные испытания покрытий HAE на сплаве AZ31 толщиной 0,037 *мм*, проведенные в солевом тумане (20% NaCl) в продолжении 24 и 200 час., показали значительное превосходство их сравнительно с другими неметаллич. покрытиями. Покрытия HAE отличаются большой твердостью и высокой диэлектрич. постоянной и хорошим сцеплением с основой. При нагревании до 565—595° и охлаждении водой они не растрескиваются. О. Б.

62195. **Новая установка для обработки алюминиевых деталей. Кастелл** (Lockheed's new setup for treating aluminium parts. Castell W. F.), Industr. Finish. (Indianapolis), 1954, **30**, № 12, 54—56, 58, 60, 62 (англ.)

Описаны оборудование цеха для хим. оксидирования Al-сплавов и режим обработки. Е. З.

62196. **Гальваническое плакирование драгоценными металлами в химическом аппаратостроении. Вейнер** (Galvanische Edlmetallplattierungen im chemischen Apparatebau. Weiner Robert), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 4, 105—108 (нем.)

Рассматриваются области применения гальванич. Pt-, Au- и Ag- покрытий в современном хим. аппаратостроении. Я. М.

62197. **Осаждение палладия. Робинсон** (Palladium plating. Robinson Harold), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 340—341 (англ.)

Осадки Pd находят большое применение в электронной аппаратуре. Pd осаждается из водн. р-ров состава (в *г/л*): 1. Тетрахлорпалладоат натрия 14, $NaNO_2$ 14, NaCl 40, H_3BO_3 10; pH 5—6, т-ра 50°, напряжение 1,2—16 *в*, $D_k = 0,5$ *а/дм*², аноды (растворимые) — чистый Pd, осаждение ведется при слабом перемешивании, скорости осаждения 28—30 *мг* Pd в 1 *а-мин*, pH поддерживается добавкой HCl или Na_2CO_3. 2. Тетранитропалладоат аммония 4, NH_4NO_2 100, $NaNO_2$ 10. Добавкой NH_4OH pH доводят до 7, т-ра 40—50°, напряжение 1,4 *в*, начальное напряжение (несколько секунд 1,8 *в*). Аноды — Pt или Pd. Толстые осадки палладия осаждаются из ванны состава (в *г/л*): Pd (в виде хлорида) 50, NH_4Cl 20—50; т-ра 50°, $D_k = 1$ *а/дм*², pH 0,5 до 0, аноды — Pd. Анодный и катодный выхода по току 100%, желательно перемешивание. Л. П.

62198. **К гальванотехнике родия. Тевс** (Zur Galvanotechnik des Rhodiums. Thews E. R.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 3, 85—89 (нем.)

Рассматриваются физ., механич. и хим. свойства и применение Rh-покрытий, а также способы их электроосаждения. З. С.

62199. **Осаждение рутения. Робинсон** (Ruthenium plating. Robinson Harold), Metal Finish. Guidebock-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 346 (англ.)

На практике применяются тонкие осадки Ru (2,5 μ). Толстые осадки — темные и шероховатые. Полированные осадки — блестящие и обладают высокими отражающими свойствами, но они темнее, чем родиевые. Ru осаждается из р-ра $RuNOCl_3$ (4 *г/л*) + H_2SO_4 (20 *см*³*/л*). Аноды — Pt, $D_k = 2$ *а/дм*², напряжение 2,5 *в*, т-ра 40°. Л. П.

62200. **Осаждение мышьяка. Холл** (Arsenic plating. Hall Nathaniel), Metal. Finisch. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 251—252 (англ.)

Мышьяк осаждается из р-ра состава (в *г/л*): AS_2O_3 128, CAS~96, NaOH 128, $NaOH_{своб}$ 36—40, NaCN 4, при комнатной т-ре, $D_k = 0,3—2$ *а/дм*², напряжении 2,25—4 *в*; аноды — стальные. Присутствие (4—8 *г/л*) C и CN приводит к образованию темных осадков. Л. П.

62201. **Цинкование лопастей пропеллера.**— (Zinc plating propeller blades.—), Prod. Finishing, 1954, 7, № 7, 86—91 (англ.)

Описан конвейер для автоматич. цинкования лопастей пропеллера. М. М.

62202. **Определение концентрации цинка в цианистых цинкатных электролитах. Элеркинг** (Bestimmung der Zinkkonzentration im cyanidischen Zinkbad. Oehlerking W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 12, 560—562 (нем.)

Описана методика определения конц-ии Zn в цианистых цинкатных электролитах. К 5 *см*³ пробы прибавляют 10 *см*³ конц. H_2SO_4, 3 *см*³ конц. HNO_3 и нейтрализуют NH_4OH до pH 4,4. Добавляются индикатор (смесь 25 *см*³ 5%-ного водн. р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 *см*³ 10%-ного KJ, 5 *см*³ водн. настоя крахмала и 1 *г* NaF), после чего в р-р, окрашенный в грязно-коричневый цвет, добавляют по каплям 0,1 *M* водн. р-р $Na_2S_2O_3$, пока р-р не станет желтым. При объеме образца 5 *см*³ и 0,1*M* титрованном р-ре титр $T=2$ [(*г/л*)/*см*³]. Отсюда, зная объем $Na_2S_2O_3$, вычисляется $K_{Zn}=TV_T$[(*г/л*)*см*³/*см*³]. Результаты измерения зависят от точности установления pH перед титрованием: они завышены, если pH слишком низко, и наоборот. Предлагается улучшение метода, заключающееся в том, что pH пробы может быть не 4,4, а больше или меньше этого значения. Строится прямая зависимости pH/K_{Zn} и находится точка на оси K_{Zn}, соответствующая pH 4,4. Я. Л.

62203. **Электроосаждение никеля из фторборатных растворов. II, III. Янг, Стробак** (Electrodeposition of nickel from fluoborate solutions. II, III. Young C. B. F., Strobach William), Metal Finishing, 1955, **53**, № 8, 53—58; № 9, 79—85 (англ.)

II. Исследовано влияние конц-ии Ni, H_3BO_3, Cl-ионов, pH и т-ры на предельную $D_к$, катодные и анодные выхода по току (ВТ), рассеивающую способность (РС) и механич. свойства Ni-осадков. Качество Ni-осадка в зависимости от $D_к$ исследовалось в ячейке Хулла. Показано, что предварительная $D_к$ увеличивается с повышением конц-ии Ni и т-ры, причем особенно резко возрастает с конц-ией Ni при 65°. Отмечается, что предварительная $D_к$ в разб. р-рах (I) (50 *г/л*/Ni) значительно больше, чем в сернокислых р-рах при той же конц-ии Ni и т-ре. Оптимальная т-ра электролиза для I р-ров 65°, $D_к$ 20 *а/дм*² при 65° и конц-ии Ni 80 *г/л*. РС р-ров **I**, определяемая в ячейке Харинга, выше, чем в сернокислых электролитах, причем она увеличивается при введении Cl-ионов и повышении т-ры и уменьшается

при увеличении *D*. Оптимальное pH 3,5. Катодные ВТ увеличиваются при введении в электролит Cl-ионов, повышении *D* и pH. Анодные ВТ улучшаются при введении Cl-ионов и достигают ~100% при 15 *г/л* $NiCl_2$ в интервале т-р 50—60°, *D* 2—15 *а/дм²* и pH 2,5—4,6. Напряжение на ванне в р-рах I ниже, чем в сернокислых (1,78 *в* при 50° и 4 *а/дм²*), и составляет ~60% от напряжения в сернокислых р-рах при тех же условиях электролиза. Испытания механич. свойств Ni-осадков (методом удара) показали, что лучшие результаты получаются при pH 3,5, причем все осадки, даже полученные при высокой плотности тока (15 *а/дм²*), обнаруживают высокую сцепляемость (не растрескиваются). Отмечается, что тенденция к растрескиванию в Ni-осадках увеличивается с повышением плотности тока, так же, как и в сернокислых электролитах. Ni-осадки, полученные из электролита для блестящего никелирования, имеют худшие механич. свойства: наблюдается растрескивание и отслаивание осадка во всех случаях. В заключение указывается, что р-р I при pH 3,5 дает лучшие результаты по сравнению с электролитом Уотта. Для уменьшения питтингообразования на поверхности Ni-осадков исследован ряд добавок в р-р I, уменьшающих поверхностное натяжение р-ра. Лучшие результаты дает «дюпонол».

III. Исследовано электроосаждение Ni-покрытий из фторборатных (ФБ) р-ров: влияние различных смачивающих в-в на поверхностное натяжение электролита, блескообразующих добавок на качество осадков, сцепляемость и твердость Ni-осадков. Показано, что наилучшей смачивающей добавкой является дюпонол-80 (*н*-октил-сульфат натрия), который снижает поверхностное натяжение электролита до 35 *дн/см* при 25°. Ni-осадки из ФБ р-ров хорошо полируются и покрываются хромом. Блестящие и полублестящие Ni-осадки получаются в присутствии добавок сахарина и особенно пара-толуол-сульфамида, причем добавки не влияют на выход по току и осадки сохраняют пластичность. Сцепляемость и пластичность, определяемые методом удара, для осадков Ni из ФБ р-ров pH ~3 превышают сцепляемость и пластичность осадков из электролита Уотта. Твердость осадков по Кноппу меняется от 260 до 580 ед. и увеличивается с повышением *D*, pH и понижением т-ры. Твердость блестящих Ni-осадков из ФБ р-ра с добавками такая же, как из элетролита Уотта. Приведены условия получения Co-Ni-сплава из ФБ р-ров и обсуждается экономичность применения ФБ электролитов для получения Ni-осадков. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29701. З. С.

62204. Регенерация никелевых электролитов. Шмидт, Колянко, Лятошек (Regeneracja zużytych niklowych kąpieli galwanicznych. Szmidt Konrad, Kolanko Zdzisław, Latoszek Jan), Prace Inst. mech., 1955, **5**, № 15, 36—40 (польск.; рез. русс., франц.)

Для регенерации загрязненных Ni-электролитов рекомендуется обработка их 0,7 н. NH_4OH до pH 6,6; при этом удаляются все загрязнения, кроме 0,012% Zn, который не мешает в дальнейшей работе. Дальнейшая обработка р-ра пропусканием через сульфонированный уголь позволяет удалить значительные кол-ва NH_4^+ и Cl^-, но кол-во Zn^{2+} остается почти без изменения. Дальнейшее подщелачивание р-ра до pH 6,85 удаляет почти весь Zn, но одновременно выпадают в осадок соли Ni в кол-ве до 26% (в пересчете на металлич. Ni). Очищенный р-р, подкисленный после удаления осадка до pH 5,5, является полноценным электролитом. Приведены эксперим. кривые осаждения гидроокисей металлов р-рами NH_3 разной конц-ии (0,7—7 н.) В. Л.

62205. Блестящее никелирование. Луттер (Glanzvernicklung. Lutter E.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 6— 101 (нем.)

62206. Электроосаждение вольфрама. Дейвис, Джентри (The electrodeposition of tungsten. Davis G. L., Gentry C. H. R.), Metallurgia, 1956, **53**, № 315, 3—17 (англ.)

Описаны методы электроосаждения W из водн., органич. р-ров и расплавов. Библ. 49 назв. М. М.

62207. Научные исследования в гальванотехнике. Вейнер (Wissenschaftliche Forschung in der Galvanotechnik. Weiner R.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 9, 404—408 (нем.)

Отмечается, что наиболее отстающей областью является область хим. и механич. методов испытания гальванич. покрытий. Я.М.

62208. Измерение толщины защитных покрытий. Борман (Pomiary grubości powłok rdzochronnych. Borman Henryk), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 3, 92—96 (польск.)

Описаны хим., микроскопич. и электрич. методы измерения толщины металлич. покрытий. Наряду с другими описан прибор Струка для измерения толщины немагнитных покрытий на стали и чугуне, основанный на измерении вторичной э. д. с.; прибор пригоден для измерения толщины 1—200 μ. В. Л.

62209. Исследование пористых анодов в гальванотехнике. Вернер, Клейн (Untersuchungen über porige Anoden in der Galvanotechnik. Weiner R., Klein G.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1956, **47**, № 4, 158—160 (нем.)

Описано изучение условий получения пористых анодов для целей гальванотехники. В частности, пористые Ag-аноды можно изготовить путем прессования из порошка, осажденного электролитически, а также из кристаллов серебра, полученных при рафинировке Ag или любым другим способом. К преимуществам таких анодов следует отнести более развитую поверхность, и следовательно, возможность применения более высоких *D*, исключая пассивирование анодов, особенно в случае покрытия внутренних поверхностей полых деталей. Ю. Ц.

62210. Обработка стальных и железных изделий перед серебрением. Куатроне (La preparazione del ferro e dell'acciaio all'argentatura. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1956, **7**, № 2, 61 (итал.)

В качестве временных защитных покрытий в гальванотехнике при серебрении применяются красители на основе хлорированных смол, озокерит и смесь озокерита с 3% вазелина. Эти покрытия наносятся на очищ. обезжиренную поверхность кисточкой или окунанием изделия в р-р. После серебрения они снимаются в горячей воде. Н. Л.

62211. Оборудование для обогрева и охлаждения гальванических ванн. Ринше (Zweckmäßige und rationelle Badbeheizungs- und Kühl-Einrichtungen für galvanische Anlagen. Rinsche H.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 5, 224—231 (нем.)

Описаны методы и оборудование для обогрева и охлаждения гальванич. ванн, осуществляемых как непосредственно, так и через водяную рубашку, приборы для автоматич. контроля т-ры ванн; приведены характеристики различных термоизоляционных материалов и методы расчета электронагревателей. Я. М.

62212. Выводы из данных энергетического баланса промышленной алюминиевой ванны. Папп (Alumíniumkohók energia mérlegéből levonható következtetések. Papp Elemér), Kohasz. lapok, 1956, **11**, № 1, 18—25 (венг.; рез. русс., англ.)

Описан энергетич. баланс промышленной алюминиевой ванны на 52 000 *а*. Критически рассмотрены методы измерений и полученные данные. Подробно обсуждены:

1) взаимосвязь наблюдаемого напряжения разложения с D; 2) участки ванны, на которых имеют место значительные потери напряжения (напр., пленки, образующиеся на штырях). В. З.

62213. Тепловые и электрические балансы алюминиевых электролизеров. Пономарев В. Д., Слуцкий И. З., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, вп. 6, 125—134 (рез. казах.)

62214. Некоторые вопросы развития электролитического производства алюминия. Маттес (Zur Entwicklung der Aluminiumelektrolyse. Matthes F.), Neue Hütte, 1956, **1**, № 3, 156—162 (нем.) Обзор. Библ. 10 назв.

62215 К. Основы гальваностегии. Т. I. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Перев. с русс. (Podstawy galwanostegii. Tom I. Lajner W. I., Kudriawcew N. T. Tłum. z ros. Warszawa, PWT, 1955, 463 s., il., 48, 50 zł.) (польск.)

62216 К. Справочник по отделочным барабанам. Эньеди (Handbook of barrel finishing. Enyedy Ralph F. New York, Reinhold; London, Chapman &Hall, 1955, [5], 255 p., ill., 60 s.) (англ.)

62217 П. Сухой элемент (Dry cell) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 166245, 22.12.55

Элемент с загущенным электролитом состоит из стаканчикового металлич. электрода и угольного электрода, расположенного по продольной оси и окруженного деполяризующей смесью. Стаканчиковый электрод заключен в непромокаемую многослойную оболочку из пластмассы. С внутренней стороны оболочка покрыта гидроскопич. слоем, поглощающим выделения элемента. В оболочку запрессована металлич. крышка, контактирующая с угольным электродом. С нижней стороны крышка защищена слоем воска. Б. Г.

62218 П. Электроды для электролитических ячеек. Шарфенберг, Кунце, Баумбах (Elektroden für elektrolytische Zellen. Scharfenberg Kurt, Cuntze Walter, Baumbach Rudolf) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 935602, 24.11.55

Патентуется электрод из графита или угля, представляющий собой пластинку, которая имеет со стороны, обратной рабочей поверхности продольное утолщение в виде ребра или валика. В это утолщение вводится металлич. токоподводящий проводник, ось которого расположена в направлении упрочняющего утолщения. Для равномерного распределения тока по электроду необязательно устройство утолщения в средней части последнего, что иногда неудобно. Металлич. проводник целесообразно так углубить в утолщение, чтобы он принимал на себя перенос части тока, небольшой вначале, но возрастающий по мере износа электрода. Степень углубления проводника зависит от D и формы электрода и составляет 1/2 — 3/4 от длины утолщения. В результате достигается выигрыш в напряжении, повышается степень использования электрода и надежность его в эксплуатации, так как к концу службы электрод имеет более высокую прочность, обеспечивается незначительное возрастание напряжения по мере износа электрода. Я. Л.

62219 П. Способ каустификации растворов карбонатов щелочных металлов. Альберти (Verfahren zur Caustifizierung von Alkalicarbonatlösungen. Alberti Karl) [Adolf Messer G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929966, 7.07.55

Патентуется способ каустифицирования р-ров карбонатов щелочей в не имеющих диафрагмы ртутных ваннах, при котором образующаяся в процессе электролиза амальгама щелочи вновь разлагается в одной из ванн, отличается тем, что для разложения амальгамы в ванне используется частично разложенный карбонатный р-р, который выводится из ванн для электролиза. А. И.

62220 П. Аппарат для обезжиривания. Керни (Degreasing machine. Kearney Thomas J.) [Detrex Corp.] Канад. пат. 509236, 18.01.55

Патентуется аппарат для обезжиривания металлич. деталей, состоящий из резервуара для обезжиривания р-рителем в парообразном состоянии, резервуара с промывающим р-рителем и транспортирующего механизма. Транспортирующий механизм, в свою очередь, состоит из шарнирных опорных и направляющих роликов и двух боковых цепей, приводящихся в движение при помощи своеобразной реечной передачи. Между цепями располагаются подвески с деталями. И. Е.

62221 П. Очистка металлической поверхности. Эллис (Cleaning metal surfaces. Ellis J. L. W.). Австрал. пат. 166027, 1.12.55

Состав для растворения и удаления ржавчины и окалины с металлич. поверхности содержит HCl, H_3PO_4, восстановитель и в качестве основного компонента колл. глину. М. М.

62222 П. Электрополировка металлических изделий. Стробел (Electropolishing metallic articles. Strobel Herman R.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2725353, 29.11.55

Для электрополировки Cu-изделий служит р-р состава (в%): $Cu(NO_3)_2$ 18—30, H_2SO_4 6—2, H_2O—остальное; D_a 300 *а/дм*^{2}. Поверхность пассивируется образовавшейся окисью меди и под ней протекает процесс полировки. М. М.

62223 П. Электролит для электрополировки металлов. Калоч (Elektrolyt pro leštění kovu. Kaloč Jan). Чехосл. пат. 83032, 1.09.54

Fe, Cu, Ni, Al и его сплавы, сталь и латунь полируются электролитич. путем в р-ре состава (в%): H_3PO_4 60—90, H_2O 5—12, Na_2CrO_4 или $Na_2Cr_2O_7$ 5—28 при 45°, напряжении 8 *в*, в течение 1—5 мин. М. М.

62224 П. Предварительная обработка предметов перед гальваническим нанесением металлических покрытий. Бергфельд, Ленгенбрух (Vorbehandlung von Gegenständen von dem galvanischen Aufbringen eines Metallüberzuges. Bergfeld Paul, Langenbruch Günther) [Hüttentechnisches Verkaufsbüro Paul Bergfeld]. Пат. ФРГ 933966, 6.10.55

Способ гальванич. нанесения металлич. покрытий Co, Cr, Ni на поверхность Fe, стали, латуни и других материалов отличается тем, что предварительное осаждение тонкого слоя Cu производится не электролитически, а механически, путем сильного обдувания поверхности изделия мелко гранулированными частицами Cu из центрифуги или пескоструйного аппарата. Этот метод дает лучшую сцепляемость последующего покрытия с основой, проще и дешевле. З. С.

62225 П. Электроосаждение сплавов Zn и Cu (Electrodeposition of zinc and copper alloys). Австрал. пат. 160201, 23.12.54

Патентуется щел. медно-цинковый цианистый электролит (pH ∼12), содержащий растворимый продукт р-ции оксиальдегида с амином, содержащим первичные и вторичные аминогруппы и водорастворимые радикалы из числа окси-, карбокси- и сульфоновых радикалов и их солей. Этот продукт р-ции не образует ярко-синих комплексных соединений меди в цианистом р-ре, содержащем $Na[Cu(CN)_2]$. М. М.

62226 П. Защита Zn и Zn-изделий от коррозии. Мори Есисада (亜鉛又は亜鉛製品の防蝕，防錆處理方法．毛利義貞）, Япон. пат. 7204, 10.10.55

Патентуется способ предохранения от коррозии Zn и

Zn-изделий путем анодирования их в водн. р-ре NaOH, KOH, $K_4Fe(CN)_5$. Катод — Ni-пластинка или сталь. Благодаря наличию $K_4Fe(CN)_5$ предупреждается действие щелочей на Zn в процессе электролиза. Вместе с Na_2SiO_3 $K_4Fe(CN)_5$ образует твердую прочную пленку, которая предохраняет от коррозии и представляет собой сложное соединение Zn, Fe и Si. Эта пленка не отделяется от основы. Электролит имеет состав (в *г/л*) $K_4Fe(CN)_5 \cdot 3H_2O$, 5—50; NaOH 1—10: Na_2SiO_3 2—30; pH р-ра 8—13. В зависимости от изменения конц-ии компонентов изменяется прочность образующейся пленки и ее цвет (от белосеребристого до беломолочного). Вместо NaOH могут быть также использованы KOH, Na_3PO_4, $Na_2C_2O_4$ и др. Вместо Na_2SiO_3 может быть использован золь H_2SiO_3. Цинк или Zn-изделие обезжиривается электролитич. путем в трихлорэтилене или фосфорнокислом Na или же смешанным р-ром, состоящим из алкилбензола Na_2PO_4. После этого они промываются водой и анодируются. Напряжение на ванне 5—15 *в*, D_a 2—5 *а/дм²*, время 15—30 мин. В начале электролиза в течение 1—2 мин. дается напряжение в 5—6 *в*, а D_a 2 *а/дм²*. Затем они постепенно увеличиваются и доводятся до 10—15 *в* и 5 *а/дм²*. Благодаря этому образование пленки проходит нормально. Получаемая таким образом пленка имеет толщину от 0,00002 до 0,002 *мм*. Обычно считается нормальной пленка толщиной в 0,0007 *мм*. По окончании электролиза изделие хорошо промывается водой, затем погружается в 2%-ный р-р Na_2SiO_3, который кипятится ~15 мин., благодаря чему образовавшиеся в процессе электролиза мелкие раковины заполняются кварцитом, и коррозионная стойкость изделия увеличивается. Н. К.

62227 П. Хромирование Al и его сплавов. Соги (アルミニウレ及びその合金えのクッム電氣鍍金法 · 曽木隆次), 神鋼金属工業株式會社, Синко киндзоку когё кабусики кайся. Япон. пат. 412, 27.01.55.

При нанесении гальванопокрытий на Al или его сплавы активирование поверхности образца путем анодирования является недостаточным и перед хромированием требуется нанесение подслоя Cu или Ni или других металлов путем погружения образцов в щел., водн. р-р, содержащий соли Zn, Sn, Cd. Однако такой способ сложен и не экономичен. В связи с этим автор предлагает в качестве активирующего р-ра водн. р-р, содержащий H_3PO_4 и NaF. Данный р-р удаляет окисный слой и образует на поверхности Al или его сплава пленку, являющуюся хорошим подслоем для Cr ($xAl(PO_4)_3 + yAlF_3$). В р-р, содержащий 25 *мл/л* H_3PO_4 и 20 *г/л* NaF, при 20° погружается на 2 мин. образец *y*Al или его сплава, предварительно обработанный щелочью, в результате чего на поверхности образца образуется пленка молочно-белого цвета. Хромирование проводится при 30—60°, $D_к$ 7—30 *а/дм²* в течение 10—50 мин. Особенностью данного способа является то, что подслой не окисляется при погружении образца в электролит для хромирования. Этот способ прост, экономичен и дает прочно сцепленный слой Cr. Н. К.

62228 П. Нанесение металлического покрытия на проволоку. Фост (Metallic coating for wire. Faust Charles L.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2718494, 20.09.55

Непосредственное осаждение сплава Pb—Sb (12 вес % + 88 вес. % Pb) на медную проволоку производится в водн. р-ре состава (в *г/л*): основной ацетат свинца 7,5; NaOH 18; виннокислый Na 3,5; винный камень 19, виннокислый K 12 $D_к$ 1*а/дм²*, т-ра ванны 25—30°. Л. П.

62229 П. Способ непрерывного питания глиноземом алюминиевых электролизеров. Мантованелло (Process for the continuous feeding of electrolytic aluminium cells. Mantovanello Giovanni) [Montecatini soc. gen. per l'Industria Mineraria a Chimica]. Пат. США 2713024, 12.07.55

Патентуется способ непрерывного питания глиноземом Al-электролизера. Процесс включает: 1) поддерживание электролизера при таких температурных условиях, при которых на поверхности электролита образуется корка; 2) непрерывное питание ванны глиноземом через корку; 3) применение питания глиноземом под давлением через корку твердого электролита. В. З.

62230 П. Способ регенерации криолита из угольных подовых блоков алюминиевых ванн. Альберт, Мадер (Process for the recovery of cryolite from the carbon bottoms of fusion electrolysis cells. Albert Otto, Mader Herbert) [Vereinigte Aluminum-Werke A.-G.]. Пат. США 2714053, 26.07.55

Способ регенерации криолита из угольных подовых блоков Al-ванн, заключающийся в обработке материала блоков р-ром щелочи, фильтрации экстракта от нерастворимых углеродистых в-в и осаждения криолита из полученного р-ра добавлением CO_2 и бикарбоната щел. металла. Перед осаждением в р-р добавляются ионы фтора в избытке ~30 вес. % сверх стехиометрич. соотношения Al : F в криолите. О. К.

См. также: Источники тока 61182—61184, 64027. Электроосаждение металлов 60846, 61175—61178, 61786, 64011, 64055. Электрохим. производства без выделения металлов 60953, 61170,—61173, 61199, 63807

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

62231. Реакция в твердой фазе в системе Na_2CO_3—SiO_2. I. II. III. IV. V. Сакаино, Мория (Na_2CO_3—SiO_2 系固相反應に關する研. I,II, III, IV, V. 境野照雄 · 森谷 太郎). 窯業協會誌. Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1953, **61**, 145—148; 199—202; 475—478; 1954, **62**, № 694, 243—247; №695, 319—323 (япон.)

I. Изучалось влияние изменения соотношения Na_2O и SiO_2 и т-ры на скорость р-ции системы Na_2CO_3—SiO_2 по тепловому балансу. Скорость р-ции выражалась ф-лой: $-\lg(1 - F_x) = kt$, где t — время, k и F — const, и x — процентное содержание реагирующей Na_2CO_3.

II. Изучалось влияние размера распределенных частиц кварцевого песка и формы их на скорость р-ции Na_2CO_3 — SiO_2 в твердой фазе. Кажущаяся скорость р-ции возрастала по мере уменьшения размера частиц.

III. Смесь Na_2CO_3 и кварца в соотношении 2 : 1 нагревалась до 698—833°. Кажущаяся скорость р-ции (x) была подсчитана определением непрореагировавшего остатка SiO_2. Был получен силикат Na, в котором Na : Si = 2 : 1. Свыше 803° существовала линейная зависимость между временем и $[-\lg(1 - x)]$, но ниже 796° данные выражались кривой.

Chem. Abstr. 1953, **47**, 5229g, 10391e; 1954, 48, 2457 b; K. Jamasaki.

IV. Найдено, что р-ция в твердой фазе в системе Na_2CO_3 — SiO_2 подчиняется ур-нию: $1/3\,(1 - Fx_s) - 1/2\,(1 - Fx_s)^{2/3} + 1/6 = kD\,(c_0 - c_R)\,t\,/\,R_0^2$, где R_0 — радиус сферич. частиц SiO_2, D — коэфф. диффузии, t — время, c_0 — конц-ия Na_2O на поверхности частиц SiO_2, c_s — начальная конц-ия Na_2O, c_R — конц-ия Na_2O на расстоянии R от частицы SiO_2, x_s — кажущаяся скорость р-ции, $F = c_s / c_0$, k — постоянная.

V. Определялась потеря в весе смеси Na_2CO_3 и SiO_2 в соотношениях Na : Si = 8,4 или 2 при т-ре до 912°. Анализы показали, что в продукте имеются мета-пиро- и ортосиликаты, соответствующие соотношениям 2,4 и 8. И. З.

62232. Реакции между окисью алюминия и углеродом. Диаграмма состояния Al_2O_3— Al_4C_3. Фостер, Лонг, Хантер (Reactions between aluminum oxide and carbon. The Al_2O_3— Al_4C_3 phase diagram. Foster L. M., Long G., Hunter M. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 1, 1—11 (англ.)

Определение т-ры плавления оптич. или радиационным пирометром при изучении системы производили путем расплавления смесей из Al_2O_3 и пекового кокса или Al_2O_3 и Al_4C_3 в графитовом тигле, нагреваемом в индукционной печи. По замерам строили кривые охлаждения расплавов. Фазовый состав закристаллизованных расплавов определяли микроскопически и рентгенографически. В изучаемой системе установлено существование двух инконгруэнтно-плавящихся соединений: оксикарбидов алюминия (ОКА) — Al_4O_4C с т. пл. 1890° и Al_2OC с т. пл. ~2000°. Эвтектика между Al_2O_3 и Al_4O_4C плавится при 1840° и содержит ~10 мол. % Al_4C_3. Установлено также, что в данной системе Al_2O_3 кристаллизуется в дельта- форме. Как Al_4C_3, так и ОКА неустойчивы в среде водяного пара или воздуха. С. Т.

62233. О термохимии силикатов. Циглер (Beitrag zur Thermochemie der Silikate. Ziegler Günther), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 15—16, 232 (нем.)

Приведена ф-ла расчета теоретич. расхода тепла, необходимого для процесса созревания керамич. черепка во время обжига.

$$Q_n = \sum \left(m_{\text{конечн}} \int_{T^0}^{T^{\text{об}}} c_{p_{\text{конечн}}}\, dT \right) + \sum (m_i \Delta H_i^0)(\text{кал}/100\,г).$$

где m — масса каждого компонента, *г*; T^0 — т-ра окружающей среды, °K; $T^{\text{об}}$ — т-ра обжига, °K; c_p — уд. теплоемкость, *кал/г·град*; $\Delta H°$ — теплота р-ции при 25°, *кал/г*. Расчетный расход тепла при обжиге твердого фарфора (471 *ккал/кг*) хорошо совпадает с эксперим. данными. Д. Ш.

62234. Влияние CaO, SiO_2 и Fe_2O_3 на микроструктуру магнезиального клинкера. I, II. Мотэки (マグネシアクリンカーの微構造に及ぼす CaO, SiO_2 および FeO_3 添加の影響. 1—2. 茂木今朝吉)， 窯業協會誌， Егё кекайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 699, 569—577 (япон.)

I. Были произведены микроскопич. исследования магнезиального клинкера, полученного добавлением SiO_2 или Fe_2O_3 к слегка обожженной MgO, содержащего 2,2 и 4,1% CaO и обожженного при 1500—1600° в течение 3 час. Образование кристаллов периклаза зависит от кол-ва и соотношения CaO, SiO_2 и Fe_2O_3.

II. К клинкеру добавлялись CaO, SiO_2 и Fe_2O_3 в виде талька, серпентина и гематита. Были получены те же результаты, что и в предыдущем случае. Обсуждается зависимость между линейной усадкой обожженных продуктов и величиной кристаллов периклаза. См. также РЖХим, 1956, 13600.

Chem. J Abstrs, 1955, 49, № 5, 3496e. K. Jamasaki.

62235. Природа связи Si — O — Si и ее значение для энантиотропных и монотропных превращений кремнезема. Бадалукко (La natura del legame Si — O — Si e la sua importanza nelle transformazioni enantiotrope e monotrope della silice. Badalucco Aldo), Ceramica, 1956, **11**, № 3, 41—45 (итал.)

Рассмотрена структура SiO_2 с точки зрения атомной физики. Приведены схематич. изображения строения атомов Si, O, ионных и ковалентных связей Si—O—Si. Структура кремнезема не является определенной и ее можно обозначить как многомолекулярную типа $(SiO_2)_x$. Связи внутри Si—O—Si на 50% являются ионными, а на 50% ковалентными. По указанным причинам кремнезем подвержен при определенных т-рах и давлениях как энантиотропным, так и монотропным превращениям. Приведено схематич. изображение пространственной решетки тетраэдров кремнезема и сделано сравнение структуры $(SiO_2)_x$ со структурой других кислородных соединений. С. Г.

62236. Смачивание расплавом бората поверхностей твердых тел в различной атмосфере. Маринина В. Т., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 27—38

Испытуемый образец расплава бората помещается на свежеочищенной поверхности твердого тела и устанавливается в печь на определенное время при т-ре опыта; по истечении этого времени замеряется краевой угол смачивания. Опыты производились в атмосфере воздуха, аргона, углекислого газа и в вакууме. В результате работы установлено: смачивание в различной атмосфере зависит от сил взаимодействия исследуемой атмосферы с расплавом и твердым телом; в атмосфере аргона твердые тела плохо смачиваются, в атмосфере углекислого газа—несколько лучше, в неглубоком вакууме ($4 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) больше, чем в аргоне и углекислом газе, но меньше, чем в воздухе; лучше всего происходит смачивание в воздухе, что обусловлено активной ролью кислорода. Важнейшим фактором хорошего смачивания, при прочих равных условиях, является наличие окисных пленок соответствующих металлов. С. И.

62237. Применение магнитных полей тональной частоты для установления наличия инородных металлических тел. Хёйнгхаус, Нолль (Die Anwendung tonfrequenter Wechselfelder und die Ausnutzung der Feldverzerrung zur Feststellung metallischer Fremdkörper. Höinghaus Werner, Noll Wilhelm A.), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 13-14, 205—206 (нем.)

Описан прибор для определения в керамич. массах инородных металлич. тел. Прибор дает возможность различать магнитные и немагнитные включения (железо и цветные металлы), он допускает регулировку чувствительности по размерам включений и автоматич. остановку применяемого транспортера с возможностью включения сигнализирующего приспособления Д. Ш.

62238. Быстрый метод химического анализа растворимого стекла. Матвеев М. А., Глудина Н. И., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 49—56

Разработан фотоколориметрич. метод анализа для быстрого определения кол-ва SiO_2 в растворимых стекловидных щел. силикатах и их р-рах. Показано, что в сочетании с этим методом объемный метод определения содержания щелочей позволяет определить в течение 1,5—3 час. кремнеземистый модуль стекловидных щел. силикатов. С. И.

62239. О температуре дегидратации стекловидных гидратированных силикатов натрия и определении степени их гидратации. Матвеев М. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 57—60

На основании исследования установлено, что максим. т-рой сушки гидратированных силикатов Na является т-ра 30—35°. Этот же интервал определит начало дегидратации гидросиликатного растворимого стекла. Определять гигроскопич. влагу в стекловидных гидратированных щел. силикатах нужно при т-ре ≤ 35°. Содержание гигроскопич. и гидратной влаги в гидратированном растворимом стекле одного и того же состава увеличивается с возрастанием числа фракций в ед

зерновом составе. С увеличением т-ры сушки гидратированного растворимого стекла > 30—35° растворимость и связующая способность понижаются. Рекомендуется упрощенная методика определения степени гидратации стекловидных щел. силикатов. Н. П.

62240. Колориметрическое определение SiO_2 в цементе. Завлоцкая (Kolorymetryczne oznaczenia SiO_2 w cemencie. Zawłocka Władysława), Cement, Wapno, Gips, 1954, **19**, № 6, 137—141 (польск.)

Метод определения SiO_2 в глиноземистом цементе заключается в связывании SiO_2 в желтый комплекс $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ с помощью смеси соды и буры (1 : 1) и 1%-ного р-ра H_2SO_4, после чего фотометрич. путем определяется интенсивность желтой окраски по сравнению с эталоном. Метод приспособлен для определения SiO_2 в портландцементе, при котором к пробе перед фотометрич. наблюдением добавляются 10%-ные р-ры винной к-ты и молибденовокислого аммония. Средняя погрешность ряда определений не превышает 0,15% и может быть уменьшена. Приводится кривая снижения интенсивности окраски в зависимости от содержания SiO_2. Е. С.

62241. Рентгенографические методы исследования керамических материалов. Зёловский (Rentgenograficzne metody badania materiałów ceramicznych. Ziołowski Z.), Prace inst. Min-wahutn., 1955, **7**, № 2—4, 203—208 (польск.; рез. русс., англ.)

Съемка рентгенограмм (Р) исследуемых материалов производится по порошковому методу Дебай-Шеррера с последующим сравнением места и интенсивности линий с дебаеграммами (Д) эталонных образцов чистых минералов. Отсутствие линий эталона в Д не всегда означает отсутствие фазы вследствие ограниченной точности метода. Так, в смеси глинистых минералов можно определить энделит только при наличии 50% его содержания, галуазит в присутствии каолинита при 45%, каолинит — уже при 5—10%. При рентгенографич. анализе (РА) титанового сырья в смеси анатаз + рутил определение имеет точность до 3% рутила и 5% анатаза. Определение содержания муллита в обожженном керамич. черепке производится следующим образом: к исследуемому материалу добавляют 10% NaCl (эталон) и по предварительно составленной градуировочной кривой (в координатах: содержание муллита (в %) —отношение интенсивностей $I_{муллит} : I_{NaCl}$) производят сравнение относительной интенсивности на Р линий муллита (121) и (220). Выбранные линии удобны тем, что вблизи них нет линий других фаз керамич. материалов: кварца, корунда и кристобалита. Сравнение интенсивностей производят путем подсчета площадей затемнения после фотометрирования Р, снятых с плоских образцов. Точность определения муллита 14% (относ). С. Г.

62242. О гидрофильности глин. Дущенко (Про гідрофільність глин. Дущенко В. П.), Наук. зап. Станіславськ. держ. пед. ін-та, фіз -матем. сер., 1955, вип. 1, 27—30 (укр.)

Описана методика определения связанной воды (СВ) глин с применением индикатора (5%-ного р-ра сахара) рефрактометрич. методом Думанского и более точным интерферометрич. методом Думанского и Неймана. Приведены полученные эксперим. данные о содержании СВ в полтавской (6,7—6,9%) и часов-ярской (7,7—7,0%) глинах. Е. С.

62243. «Дозревание» глин и керамических масс. Бендовский («Dojrzewanie» glin i mas ceramicznych. Będowski Stefan), Mater. budowl., 1956, **11**, № 4, 117—118 (польск.)

Приведены известные данные о повышении пластичности глин и улучшении свойств тонкокерамич. черепка после вылеживания (В). Результаты опытов Глика и Беккера доказали, что деятельность микроорганизмов почти не оказывает влияния на свойства глин при В. Приведены данные Ширхаля по исследованию влияния т-ры (от 20 до 90°) и длительности В (от 0 до 15 суток) на предел прочности на разрыв образцов из седлецкого каолина и 5 видов глин. Повышение т-ры и вылеживание благоприятно сказываются на механич. свойствах глин, но очень мало на каолине. Предел прочности глин на разрыв можно повысить в 2—3 раза при переходе от 20 до 90° и при В до 15 суток. С. Г.

62244. Влияние структурообразования на свойства каолина. Галабутская Е. А., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 29, 67—77

См. РЖХим, 1955, 4222

62245. Очистка кварцевого песка для стекловарения от глины с помощью сит, скруббера и циклонов. Ленхарт (Make glass sand by removing clay with screens, scrubber and cyclones. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1955, **58**, № 9, 48—50 (англ.)

62246. Электронно-микроскопическое исследование мергелей некоторых месторождений в Кулунде. Логвиненко А. Т., Урываева Г. Д., Тр. хим.-металлург. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1955, № 9, 51—54

Описана методика электронно-микроскопич. анализа проб мергелей. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения этого метода при исследовании сырья для произ-ва вяжущих материалов и, в частности, для установления влияния т-ры на изменение хим. активности составляющих его компонентов и в первую очередь — карбонатов Ca и Mg. Е. Ш.

62247. Переохлажденный шлак донецких углей марки «Т». Поликарпов А. П., Тр. Казанск. с.-х. ин-та, 1956, № 35, 208—212

Предлагается использование вытекающего из котельных топок ТЭЦ жидкого шлака для изготовления разнообразных дешевых изделий, напр. шлакового штапельного волокна, войлока, «шлакопустотного бетона». Указанные материалы обладают высокими теплоизоляционными свойствами, позволяющими уменьшить вес стеновых панелей и крупных блоков. Указывается, в частности, что экономия тепла в периодически действующих печах со стенками, выполненными из шлакопустотного бетона взамен огнеупорного кирпича, составляет 20—50%. Е. Ш.

62248. Известняк. Шаррен (Sur les carbonates de chaux. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 1, 47—48 (франц.)

Описано происхождение известковых пород в различных районах Франции и указывается, что в последнее время известковые породы используются не только в качестве строительного материала, а также в стекольной, керамич. пром-сти для получения красок, каучука, пластмасс, абразивов, минер. удобрений и инсектицидов. Я. М.

62249. Химический состав харьковских трепелов и возможность применения их в местном строительстве. Попов П. Г., Ширяева А. А., Научн. тр. Харьковск. ин-та инж. коммун. стр-ва, 1956, № 6, 93—97

Произведено исследование харьковских трепеловидных отложений в районах Павловска, Госпрома и Журавлевки. Все три образца трепела имеют значительное кол-во активного кремнезема. Скорость связывания активного кремнезема у всех образцов за первые десять дней превышает 50% всего активного кремнезема, связанного за 1,5 месяца. Исследованные трепелы как по содержанию активного кремнезема, так и по скорости его связывания отвечают требованиям, предъявляемым к гидравлич. добавкам и могут найти практич. применение. П. З.

62250. **Будущее огнеупорных глин бассейна Аквитания (Франция). Шаррен** (L'avenir des argiles réfractaires du bassin d'Aquitaine. Charrin V.), Ind. céram., 1956, № 471, 21—23 (франц.)

62251. **Стекольная промышленность в 1955 г. Симпсон** (The glass industry — 1955. Simpson H. E.), Glass Ind., 1956, **37**, № 1, 17—23, 46—48 (англ.)

Дана оценка итогов развития стекольной пром-сти США за 1955 г. Проводятся работы в области люминесцирующих и электропроводных стекол. Указывается на большое применение в стеклоделии литиевых материалов, особенно в связи с использованием атомной энергии. Н. П.

62252. **Строение стекла. Даувальтер А. Н.** (Budowa szkła. Dauwalter A. N.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 3, 65—68 (польск.)

Перевод См. РЖХим, 1956, 23086.

62253. **Получение и исследование стекол в системе анортит-диопсид-родонит. Китайгородский И. И., Ришина В. А.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 61—66

Изучен ряд высокоглиноземистых марганецсодержащих стекол. Т-ра варки стекол 1450°. Склонность к кристаллизации стекол обнаружена в интервале т-р 1000—1100°. Коэфф. линейного расширения в интервале т-р 20—500° составляет (39.2—50,2) 10^{-7}. Термостойкость 130—170°. Потеря в весе при кипячении в воде 0,023—0,041%. Стекла окрашены в коричневый цвет. Авторы рекомендуют стекло для термостойких изделий состава (в %): SiO_2 55; Al_2O_3 11; CaO 12, MgO 7, MnO 10, BaO 4; Na_2O 1 Н. П.

62254. **Исследование линейной скорости и температуры верхнего предела кристаллизации силикатных стекол, содержащих B_2O_3. Охотин М. В., Левина Р. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 20—26

Установлено, что введение в состав натрий-кальций-магний-алюмо-боросиликатных стекол B_2O_3 вместо SiO_2 и CaO в большинстве исследованных случаев понижает кристаллизацию, а введение B_2O_3 вместо Al_2O_3 и Na_2O вызывает повышение кристаллизации. При замене в исследованных составах MgO на B_2O_3 кристаллизационные свойства практически не меняются. Рекомендованы составы стекол, пригодных для промышленного использования. См. также РЖХим, 1955, 12175. Н. П.

62255. **Влияние TiO_2 на свойства щелочно-кальциево-силикатных стекол. Часть I. Рам, Бхатье, Шарма** (Influence of TiO_2 on the properties of alkali-lime-silica glasses. Part I. Ram Atma, Bhatye S. V., Sharma K. D.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1955, **2**, № 4, 170—178 (англ.)

В обычных промышленных стеклах (системы Na_2O—CaO—SiO_2) замена SiO_2, CaO, Na_2O на TiO_2 улучшает их хим. стойкость. Замена SiO_2 на TiO_2 до 9 вес % уменьшает склонность к кристаллизации, понижает вязкость при высоких т-рах и коэфф. линейного расширения. Замена CaO или Na_2O на TiO_2 повышает т-ру размягчения и уменьшает коэфф. термич. расширения стекол. TiO_2 может применяться в обычных или спец. стеклах для улучшения их хим. стойкости и для уменьшения тенденции к расстекловыванию. Н. П.

62256. **Стойкость стекол к кислотам при высоких температурах. Прист** (High temperature acid resistance of glass. Latest data permit better decisions as to the potential usefulness of glassed steel equipment in contact with acids above the boiling point. Priest D. K.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 2, 218, 220, 222 (англ.)

Изложены данные по исследованию коррозионной стойкости сталей, покрытых стеклом, применяемых в хим. пром-сти. Испытания проводились в автоклавах, покрытых испытываемым стеклом, и результаты оценивались визуально. Исследовано влияние на стойкость стекла HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH и H_3PO_4 при т-ре до 260° и продолжительности действия 10, 15 и 30 дней. Приведены графики, показывающие стойкость стеклянных покрытий по отношению к указанным к-там. Н. П.

62257. **Исследование химической устойчивости стекла в растворах хлорного железа методом меченых атомов. Рогожин Ю. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 39—42

См. РЖХим, 1955, 19392

62258. **Синтез стекол из легкоплавких глин БССР и изучение некоторых их свойств. Безбородов М. А., Конопелько И. А.** (Сінтэз шкла з лёгкаплаўкіх глін БССР і вывучэнне некаторых яго ўласцівасцей. Безбародаў М. А., Канапелька І. А.), Весці АН БССР, 1955, № 6, 57—69 (белорус.); Изв. АН БССР, 1955, № 6, 61—73

Изучены варочные и выработочные свойства стекол, содержащих (в %): Al_2O_3 6—16, K_2O 6,4—15,2, CaO 7—17, при сумме SiO_2 и Al_2O_3 68—76. Стекла с большим содержанием Al_2O_3 при одной и той же сумме $SiO_2 + Al_2O_3$ оказались более тугоплавкими и трудно вырабатываемыми. При увеличении содержания Al_2O_3 в новых стеклах следует снижать сумму $SiO_2 + Al_2O_3$. По кристаллизационной способности лучшими оказались стекла с более низким содержанием $CaO + Al_2O_3$; чем больше Al_2O_3 в стекле, тем меньшей должна быть сумма $CaO + Al_2O_3$. Уменьшение содержания CaO за счет SiO_2 или Na_2O смещает составы стекол из поля первичной кристаллизации волластонита к полю тридимита, с понижением кристаллизации. Для составов стекол, расположенных в пределах пограничной линии волластонит—кристобалит, снижение Na_2O до 2% мало влияет на кристаллизацию, а добавка MgO резко ее увеличивает. Переход составов стекол из поля волластонита в поле диопсида сопровождается дальнейшим увеличением кристаллизации. Исследована хим. устойчивость стекол и рекомендованы составы, пригодные для механизированного произ-ва выдувных изделий. Н. П.

62259. **Изучение растворимости серного ангидрида в стекле. Безбородов М. А.** (Вывучэнне растваральнасці серыага ангідрыда ў шкле. Безбародаў М. А.), Весці АН БССР, 1955, № 3, 60—72 (белорус.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 29774.

62260. **Новые исследования по осветлению стекла. Караньи** (Nowe badania w dziedzinie klarowania szkła. Karányi Görgyi), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 3, 69—71 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 26333.

62261. **Окрашивание стекла соединениями церия и титана. Богданова Г. С., Царицын М. А.** Научн.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 6, 34—43

Авторами изучено пропускание в видимой части спектра стекол разного состава, окрашенных только окислами Ce и совместно окислами Ce и Ti. В качестве исходных составов взяты стекла: кальциевое (10% CaO), боросиликатное (10,15 и 20% B_2O_3), свинцовое (10,20, 30 и 40% PbO) и цинковое (10% ZnO). Кол-во окислов Ce в стекле колебалось в пределах от 3 до 8%, а окислов титана —от 3 до 18%. Одни только окислы Ce вызывают слабожелтое окрашивание. Совместное введение в стекло окислов Ce и Ti производит окрашивание от светложелтого (3% CeO_2 + 5% TiO_2) до темнокоричневого (8% CeO_2 + 18% TiO_2). В работе приведены кривые пропускания стекол. М. Ц.

62262. Химический контроль стекольного производства. Фандерлик (Chemisace sklářské výroby. Fanderlik Milota), Sklář a ceramik, 1956, 6, № 3, 52—54 (чеш.)

Предлагается организовать систематич. контроль сырья, боя, топлива, огнеупорного припаса и других вспомогательных материалов. Д. Ш.

62263. Количественный контроль качества отжига стеклоизделий в полярископе с помощью эталона разности хода. Инденбом В. Л., Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 3, 59—69

62264. Контроль скоростей и учет выработки листового стекла, получаемого методами вытягивания и прокатки. Гутоп В. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 115—125

Лабораторией автоматики ВНИИС разработан и изготовлен прибор ИСС для измерения скорости ленты стекла, действие которого основано на измерении времени между двумя импульсами, подаваемыми при прохождении лентой определенного отрезка пути (0,5, 1,0, 2,0 *м*). В комплект прибора входят: датчик импульсов по кол-ву погонных метров, датчик импульсов по кол-ву отрезанных листов, электронно-контактный, блок, самопишущий и показывающий прибор со счетчиками. Приведено описание каждого из узлов прибора ИСС и показан принцип их действия Отмечается универсальный характер прибора: посредством него можно измерять и регистрировать пульсирующие потоки жидкостей, кол-во вырабатываемого цементной печью клинкера (датчик — порционные весы), кол-во выпускаемого прессом кирпича и т. д. При этом прибор может фиксировать простои агрегатов. С. И.

62265. Механическая прочность кварцевого стекла при различных температурах. Курлянкин Ф. А., Коновалова Н. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 34, 58—67

Исследовались механич. свойства прозрачных и непрозрачных кварцевых стекол при 20—1200°. Прозрачное кварцевое стекло состава (в %): SiO_2 99,9, R_2O_3 0,01, CaO 0,01 MgO 0,005, RO 0,02, имело п. п. п. 0,20. Непрозрачное кварцевое стекло состава (в %): SiO_2 99,5 R_2O_3 0,30, CaO 0,21, MgO 0,03, имело п. п. п. 0,15; R_2O не определялось. Исследовалось сопротивление изгибу образцов из прозрачного стекла в виде стержней круглого сечения диам. 10—14 *мм* и длиной 110 *мм* с оплавленной поверхностью и из непрозрачного в виде брусков квадратного сечения 15 × 15 × 110 *мм* с отшлифованными гранями. Среднее значение предела прочности при изгибе прозрачного кварцевого стекла (при 23°) составляло 1131,2 *кг/см²*, а непрозрачного— 455 *кг/см²*. Испытания показали, что сопротивление изгибу как прозрачного, так и непрозрачного кварцевого стекла возрастает с повышением т-ры уже при 200°, а при 1200° оно по сравнению с таковым при 200° возрастает для непрозрачного стекла на 36%, а для прозрачного — на 52%. Изучалось сопротивление кварцевых стекол ударному изгибу; испытывались образцы в виде брусков квадратного сечения со шлифованной поверхностью размером 15 × 15 × 115 (прозрачное) и 22,5 × 22,5 × 115 *мм* (непрозрачное). Энергия разрушения при ударном изгибе (обыкновенная т-ра) для непрозрачного стекла составляла 0,85 *кГм/см²*, для прозрачного —1,08 *кГм/см²*. С повышением т-ры она возрастала и при 1200° достигла соответственно 1,48 и 1,74 *кГм/см²*. Полированные образцы показали прочность на 12% выше шлифованных. Сопротивление растяжению, проводимое при обыкновенной т-ре, составляло для непрозрачного стекла 226 *кг/см²*, для прозрачного — 734 *кг/см²*. С повышением т-ры сопротивление разрыву возрастало и увеличивалось при 1200° для непрозрачного стекла на 74%, а для прозрачного — на 60%. Сопротивление сжатию образцов кварцевого стекла в виде кубиков с ребром 25 *мм* со шлифованной поверхностью при обыкновенной т-ре составляло для непрозрачного стекла 3122 *кг/см²*, для прозрачного — 6556 *кг/см²*. Прочность полированных образцов была на 8—10% выше. Пониженная прочность непрозрачного стекла по сравнению с прозрачным объясняется хим. неоднородностью непрозрачного стекла (зерна непроплавленного кварца) и большим кол-вом мелких пузырей (300—900 тыс. пузырей на 1 *см³*, а объем пустоты составляет 4—5%). Хим. неоднородность и пузыри являются причиной образования внутренних трещин, ускоряющих разрушение стекла. Повышение механич. прочности кварцевого стекла с возрастанием т-ры объясняется понижением хрупкости материала. Н. П.

62266. Расчет сжимаемости кварцевого стекла. Пичугин Е. Ф., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 45—48

Расчет сжимаемости кварцевого стекла, с помощью которого получено значение модуля Юнга для указанного стекла, отличающееся от опытного на 3%. Н. П.

62267. Новый специализированный завод в Гринсбурге.— (PPG's new specialized plant and warehouse at Greensburg, Pa.—), Glass Ind., 1956, 37, № 2, 81—84 (англ.)

З-д вырабатывает ветровые стекла для автомобильной пром-сти. И. М.

62268. Разнообразное применение стекла.* Части I, II. Ли Цзя-чжи (多種多樣用途的玻璃。上，下。李家治），科學畫報。, Кэсюэ хуабао, 1953, № 12, 392—393; 1954, № 1, 18—19 (кит.)

Описываются разнообразные сорта стекол (кварцевое, известковое, свинцовое, боросиликатное, увиолевое и т. д.) и сообщаются области их применения. И. М.

62269. О причинах аномальных механических свойств стеклянного волокна. Дег, Дитцель (Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. Deeg Emil, Dietzel Adolf), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 6, 221—232 (нем.)

Обзор результатов исследования различными авторами свойств стеклянного волокна (СВ) (зависимость прочности на разрыв и упругих констант от диаметра СВ и временнáя зависимость свойств СВ), а также рассмотрены существующие представления о причинах аномальных свойств СВ: цепочечное расположение атомов в осевом направлении; наличие трещин в стекле; наличие в СВ слабых связей, расположенных перпендикулярно оси; напряжение сжатия в оболочке СВ. Приведен расчет распределения т-р в стеклянной пластинке и в СВ при их закалке. На основе данного расчета делается вывод, что в СВ не могут возникать никакие механич. напряжения. Авторы дают термодинамич. и структурное объяснение особенностей механич. свойств СВ. По их мнению, уменьшение плотности СВ является результатом более рыхлой структуры; в меньшей степени это можно объяснить зафиксированными при охлаждении увеличенными расстояними между ионами Si и O. Причиной повышения прочности и упругих свойств СВ являются, с одной стороны, образование более изотропной структуры, благодаря чему получается меньше напряженных центров, и увеличение роли ионной связи между Si и O, с другой стороны. Исходя из такой структуры, приводится объяснение временной зависимости свойств СВ. Библ. 45 назв. С. И.

62270. Текстильные материалы из стеклянного волокна, их производство, обработка и применение. Шмидлин (Textilien aus Glasfasern, ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwendung. Schmidlin H. U), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 7, 305—322 (нем.)

Для произ-ва стеклянного волокна (СВ) хим. назначения применяется стекло состава (вес %): SiO_2 62—65, Na_2O 11—15, K_2O 1—3, B_2O_3 3—4 Al_2O_3 1, CaO 6; для электротехнич. целей применяется «бесщел. стекло» состава (вес %) SiO_2 50—53, Na_2O 1—2, K_2O 0,5, B_2O_3 10—11, Al_2O_3 13—15, CaO 15. Приведены схемы произ-ва стеклянных шариков, получения непрерывного и штапельного волокна из лодочек и вытягивания СВ из штабиков, а также данные о диаметре, длине и об. весе разных видов СВ. Описаны физ.-технич. свойства СВ и их устойчивость к воздействию различных хим. агентов по сравнению с натуральными и синтетич. волокнами органич. происхождения. Перечислены области применения СВ, пряжи и ткани в электротехнич., хим., бумажной и текстильной пром-сти, в произ-ве пластмасс и строительстве. Наиболее подробно описаны способы окраски СВ: путем поверхностного крашения, способом ионного обмена, травлением посредством катионоактивных в-в, обработкой искусств. смолами, окраской самой стекломассы, а также способ аппретирования стеклотканей. Приведена схема агрегата для термич. и хим. обработки и окраски стеклотканей; даны рецептуры хим. составов, применяемых в этих процессах. С. И.

62271. **Влияние тепловой обработки на механическую прочность стеклянного волокна. Китайгородский И. И., Кешишян Т. Н., Эпельбаум М. Б.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 67—73

Различными авторами установлено, что прочность стеклянного волокна (СВ) непрерывно падает с повышением т-ры его обработки. В данной работе изучалось влияние тепловой обработки нитей и ленты из СВ бесщелоч. и щел. состава на сопротивление разрыву в сравнительно широком диапазоне т-р (100—705°) при продолжительной выдержке (до 12 час.). Проведенные исследования дали возможность сделать следующие выводы: изменения прочности после тепловой обработки СВ, при прочих равных условиях, зависит от состава стекла; снижение прочности СВ происходит в основном в течение короткого начального периода обработки, причем падение прочности ускоряется с повышением т-ры обработки; с повышением т-ры обработки прочность нитей и лент из СВ непрерывно падает, асимптотически приближаясь к некоторой величине; при увеличении продолжительности обработки при постоянной т-ре прочность СВ непрерывно падает, также приближаясь асимптотически к некоторой величине; СВ после 3—5-минутной обработки при 700° показывает такую же прочность на разрыв, как и массивное стекло. Высказывается соображение, что понижение механич. прочности СВ при его тепловой обработке объясняется процессами, происходящими при низкотемпературной кристаллизации стекла, а также вследствие увеличения его кристаллизационной способности после тепловой обработки. С. И.

62272. **Повышение устойчивости стекловойлока при воздействии влажной атмосферы. Соломин Н. В., Барбарина Т. М., Рябов В. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 95—105

Исследовалось воздействие паров воды (влажной атмосферы) на стеклянные волокна в слое стекловойлока (СВ) в зависимости от состава стекла и диаметра волокна. В пяти стеклах изменялось соотношение Na_2O : CaO при неизменном содержании остальных компонентов (в %): SiO_2 72,5, (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2) 2,5, MgO 3,5 Средний диаметр волокна 12—34,5 μ. Маты СВ помещались на сетке над водой в закрытых сосудах и выдерживались 7,30, 75 и 180 суток. Хим. устойчивость волокна определялась кол-вом перешедшей в р-р Na_2O. Даны ур-ния, выражающие зависимость выщелачивания в воде свежевытянутого СВ, а также уд. выщелачивания (с единицы поверхности) СВ от содержания Na_2O в стеклах для волокна диам. 15,20 и 30 μ, выдержанного во влажной атмосфере 75 суток. Установлено, что максим. разрушение СВ под действием паров воды происходит в местах контакта элементарных волокон, поэтому хим. устойчивость СВ прогрессивно уменьшается при уменьшении диаметра волокна. Наиболее устойчивым является СВ из стекла, содержащего 14,5% Na_2O. С. И.

62273. **Производство декоративной стеклянной черепицы. Царицын М. А., Бажбеук-Меликова И. Г.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 106—111

См. РЖХим, 1955, 52598

62274. **Точная шлифовка и полировка стекла. Врана** (Přesné broušení a leštění skla. Vrana Josef), Sklář a keramik, 1956, 6, № 2, 30—33 (чеш.)

Предлагается производить обработку искусств. драгоценных камней по методу, используемому в обработке оптич. стекла (напр., свинцового стекла), который должен быть уточнен на основании производственных исследований, причем вспомогательные процессы могут быть частично оставлены без изменения. Применяемые материалы должны быть наивысшего качества. Контроль качества обработки осуществляется оптич. методом. Библ. 20 назв. Е. С.

62275. **Ванная печь ЦНИЛЭС для варки стекла ЗС-5к. Гольденберг Л. Г.,** Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор электротехн. стекла, 1955, № 3, 39—58

На основе исследования особенностей процесса варки многоборного стекла ЗС-5к, явления улетучивания боратов и процесса кристаллизации предложена новая конструкция трехзонной ванной печи, снабженной испарительной камерой, проточными устройствами соединяющими варочное, рафинажное и выработочное отделения. Предложено более газоплотное устройство свода и применение кварцевого стенового огнеупора для кладки бассейнов и протоков. На основе сопоставления с действующими печами ожидается, что новая конструкция печи обусловит выход годной продукции в размере 70% против 35% на существующих установках с увеличением к. п. д. печи с 7,8% до 11%. Для существенного повышения к. п. д. указано на применение электроотопления варочного бассейна и создание конструкции регенераторов, возвращающих улетучивающиеся бораты в пламенное пространство печи. М. С.

62276. **Экспериментальные исследования возникновения пузырей и пламени в модельных стекловаренных ванных печах, обогреваемых электричеством. Симада** (Experimentelle Untersuchungen der Blasen — und Flammenentstehung in elektrisch beheizten Modellglaswannen. Shimada Hachiro), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 3, 78—83 (нем.; рез. англ., франц.)

Опыты проводились на печах двух различных конструкций и размеров, из которых большая вмещала ~250 кг стекломассы. Составы исследованных стекол различались, в частности, по содержанию щел. окислов (16,5, 8,3 и 4,47% R_2O); при экспериментах применялись электроды из графита и мягкого безуглеродистого Fe. Интенсивность образования пузырей при различных условиях опыта характеризовалась числом языков пламени, появлявшихся в единицу времени, а также распределением частоты образования пламени в течение периодов наблюдения. Найдено, что распределение частоты образования пузырей подчиняется общим законам вероятности. Автор приводит попытку электрохимич. объяснения причин возникновения пузырей и указывает, что теория этого вопроса нуждается в дальнейшей углубленной разработке. Работа показала, что опасность и интенсивность образования пузырей связаны прямой зависимостью с величиной плотности

тока на электродах. Поэтому в качестве основного критерия, характеризующего отсутствие пузырей, предложена величина «безопасной плотности тока», изменяющаяся в изученных случаях от 0,2 до 1,0 *а/см*². Этот параметр возрастает с увеличением содержания щел. окислов в составе стекла и, следовательно, с уменьшением их уд. сопротивления и с переходом от графитовых электродов к электродам из мягкого Fe и, напротив, безопасная плотность тока уменьшается с повышением т-ры стекломассы. М. С.

62277. Литой базальт как материал будущего. Пентлякова (Leizna bazaltowa jako tworzywo przyszłości. Pentlakowa Zofia), Mater. budowl., 1956, **11**, № 3, 68—74 (польск.)

Приведены требования к исходному сырью, которым могут являться базальты, базаниты, нефелиниты и другие виды сильноосновных изверженных пород, содержащих $<52\%$ SiO_2. Наиболее подходящим сырьем в Польше явились базальт (I) и базанит (II) из Польской и Нижней Силезии. Хим. состав (в %): **I**—SiO_2 45, Al_2O_3 15, Fe_2O_3 4,4, FeO 5,6, MgO 11,7, CaO 10,7, R_2O 3,4, TiO 2,3, прочее 0,7; п. п. п. 1,1; **II**—SiO_2 42, Al_2O_3 15, Fe_2O_3 4,1, FeO 4,2, MgO 10,1, CaO 14,3, R_2O 4,7, TiO_2 2,1, прочее 1,4; п. п. п. 2. Схема произ-ва базальтового литья на польском з-де в Стараховичах: плавка базальта в шахтной печи, гомогенизация расплава, разливка в песчаные формы (плитки и блоки) или центробежная отливка в металлич. кокили (трубы, арматура), отжиг изделий в туннельной печи. В Варшавском политехн. ин-те подробно изучены минералогич. состав и строение изверженных основных пород для литья и условия кристаллизации отливок. Приведены рекомендации для получения отливок. С. Г.

62278. Выбор горных пород для каменного литья. Волдан (Gesteinsauswahl für die petrurgische Verarbeitung. Voldan Jan), Silikattechnik, 1956, **7**, № 2, 48—53 (нем.; рез. русс., англ.)

Предлагается классифицировать базальты (Б) в основном по наличию или отсутствию оливина и затем по содержанию других минералов. Указывается на недостоверность литературных данных о т-ре плавления Б (1350—1450°). В действительности сильноосновные Б плавятся при 1100°, а наиболее кислые Б — при 1220°. Наименее сложно литье из основных Б (содержание $SiO_2<42\%$), однако изделия склонны к растрескиванию. При использовании нейтр. Б (содержание SiO_2 от 43 до 46%) технологич. процесс усложняется, но качество изделий значительно выше и меньше опасность трещинообразования. При литье из кислых Б (содержание $SiO_2>46\%$) возникают значительные технологич. затруднения, в частности, наблюдается несовершенная кристаллизация и сохранение стекловидной структуры на углах и по ребрам изделий. Операция отжига связана с опасностью появления деформаций. Однако вследствие мелкокристаллич. структуры отливок значительно повышаются их механич. свойства и кислотостойкость. Желательно применение Б с возможно большим содержанием пироксенов ($>60\%$). Необходимо также наличие оливина и магнезита, но в кол-ве $\leqslant 10\%$. Содержание нефелина и плагиоклаза должно быть $\sim 20\%$. Нежелательно применение Б с крупными включениями оливина. Е. Ш.

62279. Инкрустации на сосудах начала каменного века. Данные к разъяснению декоративной техники доисторического периода. II. Гейльман, Гебаур (Die Inkrustationen jungsteinzeitlicher Gefäße. Beiträge zur Aufklärung vor- und frühgeschichtlicher Dekorationstechniken. II. Geilmann W., Gebauhr W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 10, 329—336 (нем.)

Изучался хим. состав белых инкрустаций на глиняных сосудах начала каменного века (мегалитовая и ресснеровская культура). Установлен различный состав инкрустации в зависимости от места находки. В одной группе сосудов инкрустация состоит только из смеси костяной золы и извести, в другой — из чистого карбоната кальция или из смеси белой глины с карбонатом кальция. Черные штрихи на поверхности изделия представляют уголь, прикрепленный клеем. Описаны приемы работы мастеров доисторич. периода. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 35072. С. Т.

62280. Нанесение керамической глазурованной облицовки на блоки. Браун (Apply ceramic glazed face to block. Brown Tip) Rock Prod., 1954, **57**, № 11, 135—136 (англ.)

Описана установка площадью 280 *м*² для глазурования бетонных блоков любых размеров и форм с гладкими краями и острыми углами. Глазурь состоит из нижнего и верхнего слоев, после нанесения каждого слоя бетонные изделия обжигаются в туннельной печи, отапливаемой природным газом. Цикл обжига нижнего и верхнего слоев покрытия продолжается по 12 час., максим. т-ра в зоне обжига 1200°. З-д выпускает 4—6 цветов стандартных глазурей (коричневый, зеленый и др.) и может сделать любой цвет по спец. заказу. Блеск глазурованной поверхности постоянный, она легко моется мылом и водой. Глазурованные бетонные блоки носят названные «гласфейс» (стеклянная поверхность). Г. Ф.

62281. Кроющая способность немецкой твердой фарфоровидной глазури. Кокс (Covering power of german hard porcelain glaze. Cox Paul E.), Ceramic Age, 1954, **63**, № 3, 42 (англ.)

62282. Глухие глазури для санитарно-строительных изделий. Носова З. А., Яковлева М. Е. (Zmetnione szkliwa dla wyrobów sanitarno-budowlanych. Nosowa Z. A., Jakowlewa M. E.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 3, 83—87 (польск.)

Перевод См. РЖХим, 1955, 12191

62283. Поведение окиси цинка, окиси титана, окиси сурьмы в порошковых эмалях. Грубе (Wie verhalten sich zinkoxyd, Antimonoxyd und Titanoxyd in einem Puderemail zueinander? Grube Friedrich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1953, **4**, № 11, 407—408 (нем.; рез. англ., франц.)

В результате длительных испытаний установлено, что Sb_2O_3 в присутствии TiO_2 и ZnO в порошкообразной эмали замедляет процесс глушения эмали и хороший результат дает применение TiO_2 в сочетании с ZnO. И. М.

62284. Эмалирование алюминия по способу фирмы Halrick. —(How Halrick enamels aluminum.—), Ceramic Ind., 1956, **66**, № 2, 55—56 (англ.)

Алюминий в зависимости от состава перед эмалированием обрабатывается тремя способами щел. р-ром, 6%-ным р-ром H_2SO_4, щел. р-ром хромата. Предварительный обжиг производится при 520—535° в течение 10 мин. Два слоя эмали (грунтовый и покровный) наносятся пульверизацией. Для сушки используется ИК-излучение. Обжиг ведется в муфельных печах конструкции компании. М. С.

62285. Жидкое топливо как фактор рентабельности заводов эмалированных изделий. Менцель (Die Ölfeuerung im Emaillierwerk als Rentabilitätsfaktor im Konkurrenzkampf. Menzel Erich), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 8, 301—305 (нем.)

Описаны преимущества применения жидкого топлива на германских з-дах эмалированных изделий. Относительная стоимость на единицу продукции одного из следующих видов топлива (кокса, жидкого топлива, газа или электроэнергии) составляет 1 : 0,94 : 1,5 : 3,3. Е. А.

62286. Нефелометрический быстрый метод определения цинка в стеклах и эмалях. Петцольд

(Eine nephelometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Zink in Gläsern und Emails. **P e t z o l d A r m i n**), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 2, 37—40 (нем.; рез. англ., франц.)

Определение Zn в эмалях и стеклах производится с помощью $K_3Fe(CN)_6$. Для анализа необходима малая навеска материала (< 100 *мг*), которая сплавляется со щелочью в никелевом тигле, обрабатывается водой и подкисляется. Содержание Zn определяется нефелометрически. Описывается устранение мешающих определению Fe и Sn, другие элементы и соединения не мешают определению Zn. Способ не является точным, погрешность определения лежит в пределах ±10%. С. Т.

62287. Изучение коробления эмалей. А н д з ё (琺瑯の皮りの力學的研究．安生信平）, 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 716, 616—628 (япон.; рез. англ.)

Коробление (К) эмалированного металла вызывается различием в сжатии листовой стали и эмали, в результате которого создаются внутренние напряжения. Величина К зависит также от модуля эластичности и толщины стали и эмали, от момента инерции эмалированного металла. Выводятся ур-ния для расчета К. Приведены графики зависимости величины К от т-ры и скорости охлаждения, схематически дано распределение внутренних напряжений, по которому можно судить о механич. прочности эмалированного металла. М. С.

62288. Образование волосных трещин на эмали в местах приварки крепления.— (Haarlinienbildung im Email an Schweißstellen von Beschlägen.—), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 8, 277—278 (нем.; рез. англ., франц.)

При приварке крепления возникают местные утолщения материала, которые при обжиге эмали (Э) приводят к разнице т-р между приваренной деталью и сосудом. Различие в т-ре приводит к различному расширению металла. Благодаря этому, возникают напряжения, которые так велики, что разрывают слой Э. При дальнейшем обжиге Э не может полностью закрыть трещину и последняя проходит через покровную Э. Возникший порок обозначается как волосная трещина, которую можно полностью устранить только уменьшением утолщений материала. Привариваемые детали должны быть меньше и тоньше. Понижением вязкости, поверхностного натяжения и т-ры размягчения покровной Э достигается быстрое закрывание разрыва и гладкое растекание Э. В грунтовую Э можно добавлять кварц и другие огнеупорные в-ва. Б. В.

62289. Нормы для введения окиси лития в фарфоровидные эмали. Х а п п е р т (Rules for introducing lithia in porcelain enamels. **H u p p e r t P a u l A.**), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 5, 70—71 (англ.)

Введение Li_2O снижает время и т-ру варки, улучшает плавкость, сокращает время и т-ру обжига, не изменяя существенно других свойств эмалей. Li_2O вводится как в шихту, так и в виде различных соединений при помоле материалов. Оптимальное кол-во 0,5—3% соединения Li. В грунтовые и темные эмали лучше всего вводить Li_2O в виде Li_2MnO_3, в белые и светлые — в виде Li_2SiO_3 и Li_2TiO_3. М. С.

62290. Получение изоляционной эмали. К о н у э й (The development of an insulating enamel. **C o n w a y M y r o n J.**, Jr), Amer. Ceram. Soc Bull., 1956, **35**, № 1, 6—10 (англ.)

Смесь порошка обычной эмали и вермикулита (В) размешивается с водой и наносится на металл. После обжига на поверхности металла получается гладкий пористый слой толщиной до 9,5 *мм* с очень малой теплопроводностью, поглощающий звук. Оптимальное кол-во В в смеси 25—30%. Смесь должна содержать частицы В различной крупности. Мелкие частицы образуют с эмалью плотный слой, сцепляющийся с поверхностью металла, крупные — пористый поверхностный слой. М. С

62291. Эмали для эмалирования стальных листов, применяемых для хозяйственных целей. Д ж о н с о н (Sheet steel enamels for home laundry appliances. **J o h n s o n L. A.**), J. Canad. Ceram. Soc., 1954, **23**, № 42—45 (англ.)

62292. Собрание членов Немецкого керамического общества в Бад Киссингене 15 и 16 мая 1954 г.— (Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Bad Kissingen am 15. und 16. Mai 1954.—), Sprechsaal Keramik-Glass-Email, 1954, **87**, № 13, 327—329; № 14, 349—352 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 16784

62293. Современные керамические материалы. Ш е т ц е р (Neuzeitliche keramische Werkstoffe. **S c h ä t z e r L e o n**), Urania (DDR), 1956, **19**, № 3, 93—96 (нем.)

Обзор. Отмечается бурное развитие за последние годы металлокерамич. материалов, ферритов и высокотемпературной окисной керамики. С. Т.

62294. Керамические массы, полученные путем кристаллизации расплавленных силикатов. Л у н г у, П о п е с к у - Х а ш (Mase ceramice obținute prin cristalizarea topiturilor de silicați. **L u n g u S. N., P o p e s c u - H a ș D.**), Studii și cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 225—232 (рум.; рез. русс., франц.)

Приведены результаты опытов по изысканию метода раскристаллизовывания стекла при вязкости 10^7—10^{11} *пуаз*. Целью работы являлось получение тонкокерамич. масс типа фарфора по технологии произ-ва стекла, но с заменой операции отжига термич. обработкой иного типа. При решении вопроса авторы использовали большую скорость кристаллизации ядер фористых солей, вокруг которых затем кристаллизуются силикаты; таким образом образуются мелкие гетерог. кристаллы. Свойства образовывать гетерог. кристаллы обнаружили силикаты системы SiO_2—Al_2O_3—MgO—Na_2O или K_2O, в которых O_2 частично заменен F. Изучение полученных по этому методу 3—10 композиций рентгенографич. и дилатометрич. методами показало, что материал имеет мелкокристаллич. структуру и состоит из кристаллов одинакового размера порядка 10^{-4}*см* (со структурой типа слюды) включенных в массу стекла. Предел прочности полученного материала (в *кг/см²*): при растяжении >1000, при изгибе >1500, при сжатии 7000; сопротивление удару в 2—3 раза выше, но электрич. свойства ниже, чем у изделий из твердого фарфора; по термич. свойствам близок к фарфору. Технология произ-ва материала отличается тем, что операция отжига стекла заменяется термообработкой при 600—1000°. Низкая стоимость сырья, небольшой уд. расход F (5—10%) и простота процесса произ-ва снижают стоимость продукта по сравнению с фарфором в 2—3 раза. Я. М.

62295. Литьевые свойства фарфоровой массы Акмолинского завода. Н а з а р е н к о М. Ф., Р а з у м о в а В. Л., Вестн. АН КазССР, 1956, № 3, 71—74

Айзинтомарская глина, входящая в состав фарфоровой массы Акмолинского з-да, содержит в своем составе значительное кол-во растворимых солей Ca и Mg, в результате чего литейные массы с обычными электролитами (жидкое стекло и сода), легко коагулируют, при применении же комбинированного электролита с дубовым экстрактом разжижение происходит нормально, так как танниды предохраняют элементарные частицы от слипания. Отмечается при этом повышение прочности изделий в воздушно сухом состоянии. Применение комбинированных электролитов позволило з-ду организовать не практиковавшееся ранее изготов-

ление разнообразных изделий методом литья. С. Т.

62296. Производство фарфора в Лимузене. Часть II, III. Рено (Innovations dans l'industrie de la porcelaine á l'Union Limousine. Partie II, III. Renault Pierre), Ind. céram., 1955, № 470, 305—317; 1956, № 471, 7—13 (франц.)

Описывается горновой цех предприятия Saint-Lèonard, особенностью которого является применение как для утильного, так и политого обжига фарфора малых непрерывно действующих круглых с вращающимся подом канальных мазутных печей системы Heurtey. Печь для политого обжига характеризуется следующими данными: внутренний диам. 2,80 *м*, внешний диам. 5,20 *м*, ширина вращающегося пода 0,35 *м*, длина по центру 12,56 *м*. Ширина канала 0,43 *м*, высота 0,47 *м*. Цикл одного оборота 24 часа. Длительность обжига 22 часа, из которых собственно на обжиг падает 14 час., а на охлаждение 8 час. Конечная т-ра обжига 1410°. Отмечается легкая регулируемость печи и, в связи с этим, высокое качество обожженного товара. С переходом з-да на обжиг в этих печах обычные виды брака по вине обжига, как то: треск, косье, пузыри, крупа, пятна, желтизна, серая окраска и прочее были почти полностью ликвидированы и выход хорошего товара стал в пределах 97—99%. Отмечается постоянство в качестве такого трудного для обжига фарфора, как окрашенного под слоновую кость. Обжиг ведется как в обычных шамотных капселях, так и капселях из карборунда, оборачиваемость которых достигает ~300 раз. Дано описание принципов сортировки и подготовки белого фарфора для раскраски. Рассматриваются различные способы декорирования фарфора, среди которых отмечается применение, наряду с обычной декалькоманией, рельефной декалькомании на коллодийной пленке, не требующей предварительного нанесения на фарфор мастики. Обжиг декоративного фарфора производится в малых электропечах с Ni-Cr-сопротивлением. Часть I см. РЖХим, 1956, 43972. С. Т.

62297. Новые виды электротехнической керамики. Богородицкий Н. П., Полякова Н. Л., Кириллова Г. К., Эйделькинд А. М., Электричество, 1954, № 7, 56—60

Исследование структуры керамики (К) показало, что ее следует рассматривать как сложную систему, содержащую кристаллич., стекловидную, аморфную и газовую фазы. Установлено, что электрич., физ. и механич. свойства К определяются преимущественно ее кристаллич. фазой. Изучение кристаллообразований позволило подразделить электрокерамику на три группы: поликристаллы—диэлектрики с высокими или несколько пониженными диэлектрич. свойствами (наличие или отсутствие релаксационной поляризации); поликристаллы-электронные полупроводники; сегнетоэлектрики. Электрич. характеристики и хим. состав этих поликристаллов, а также системы, в которых они кристаллизуются, сведены в таблицу. Стекловидная фаза К влияет на т-ру спекания и пластичность. Газовая фаза (газ в закрытых порах) снижает механич. и электрич. прочность К. Обнаруженные свойства позволили подойти к вопросу создания К с высокими электрич. и механич. свойствами и сравнительно простой технологией при массовом произ-ве. К числу новых К, получивших практич. применение, принадлежат ультрафарфор УФ-46, а еще лучше УФ-53 — очень подходящий материал для конструирования малогабаритных конденсаторов большой емкости, напр. для мостов измерения диэлектрич. потерь при напряжениях до 10—15*кв*; электрокерамич. стеатитовые материалы на основе талька; очень перспективная для конструирования изоляторов К КМ-1; весьма прочная механически и с высокими электрич. показателями цирконовая К Ц-54 и др. А. Ш.

62298. Диэлектрические потери в высокочастотной керамике. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д., Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 7, 1194—1204

Рассматривается механизм диэлектрич. потерь в керамич. материалах. В составе керамики (К) следует различать кристаллич., стекловидную и газовую фазы. Кристаллич. фаза представляет собой определенные хим. соединения и их твердые р-ры. Ее свойства обусловливают свойства К. Кол-во стекловидной и газовой фаз устанавливается технологич. процессом. Основным механизмом диэлектрич. потерь в К при высоких частотах являются ионные релаксационные потери, зависящие от характера упаковки ионов в решетке. Приводится классификация кристаллов, входящих в состав новейшей К, в связи с их электрич. свойствами. Однако диэлектрич. потери К нельзя заранее определить только по потерям чистых хим. соединений, входящих в состав К. При спекании возможны искажения кристаллич. решетки какой-нибудь фазы, и потери могут быть значительно больше рассчитанных по данным для отдельных фаз с правильной решеткой. В системе твердых р-ров TiO_2—ZrO_2 при малых конц-иях ZrO_2 диэлектрич. проницаемость (ε) и температурный коэфф. ε увеличиваются, а $\operatorname{tg}\delta$ уменьшается. Это позволяет рассматривать ZrO_2 как добавку, стабилизирующую структуру TiO_2. Системы ZrO_2—SiO_2 и TiO_2—SiO_2 — пример разрыхленной решетки. Диэлектрич. потери в них выше, чем потери исходных компонентов. На ряде примеров показано, что влияние отдельных окислов на электрич. свойства материалов определяется тем, в какой степени они изменяют структуру кристаллич. решетки, а также соотношением кристаллич. и аморфной фаз. Диэлектрич. потери стекловидной фазы получают практич. значение только тогда, когда кол-во ее составляет 60—70%. Приводится зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от условий обжига титано-циркониевой К. В восстановительной среде образуются закисные формы Ti, обладающие полупроводниковыми свойствами и оказывающие вредное влияние на электрич. свойства К. Закрытая пористость в К вызывает появление диэлектрич. потерь, источником которых является ионизация газа в порах в поле высокого напряжения высокой частоты. Диэлектрич. потери сквозной проводимости обнаруживаются, главным образом, при наличии пленки влаги или загрязнении поверхности и имеют значение при высоких рабочих т-рах. Материалы с сегнетоэлектрич. свойствами обладают большими потерями ниже т-ры Кюри. Дана сводка всех рассмотренных механизмов потерь в К. В. И.

62299. Электрическое сопротивление из окиси магния, спеченной при высоком вакууме. Вейгельт, Хасе (Der elektrische Widerstand von hochvakumgesintertem Magnesiumoxyg. Weigelt W., Haase G.), Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1954, **31**, № 2, 45—48 (нем.)

62300. Высокотемпературный выпрямитель поверхностного типа из TiO_2. Гортон, Шиллиди, Эглстон (High-temperature area-type titanium-dioxide rectifiers. Gorton H. C., Shilliday T. S., Eggleston F. K.), Electr. Engng, 1955, **74**, № 10, 904—907 (англ.)

62301. Некоторые свойства никель-цинковых ферритов. Рабкин Л. И., Эпштейн Б. Ш., Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 9, 1568—1578

62302. Первый промышленный слюдяной завод.— (First commercial mica plant — 3-way success.—), Chem. Engng, 1955, **62**, № 12, 124, 126 (англ.)

На з-де Caldwell Township производится синтетич. слюда (СС) посредством электроплавки при 1370° смеси стехиометрич. кол-в MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2SiF_6 и ортоклаза. 20 *т* сухой шихты загружают в печь со стальными стенками, снабженную графитовыми электродами, и пропускают переменный ток, расплавляющий шихту. Приблизительно через 7 час. силу тока увеличивают до 2000*а*, ток проходит через расплав. Плавка длится ~80 час., затем следует охлаждение и кристаллизация в течение 7—12 дней. СС имеет ту же кристаллич. структуру, что и природная, но содержит вместо ионов OH^- ионы F^-, что обусловливает ей важные преимущества: лучшую термостойкость (800—1000° против 500—600° для природной), способность листов СС соединяться друг с другом, причем составной лист СС имеет ту же термостойкость, что и составляющие его листы. Из размолотых листов СС готовят слюдяную бумагу методом, аналогичным приготовлению обычной бумаги. В. Ш.

62303. Всесоюзная конференция Научно-технического общества работников промышленности строительных материалов.— (A Szovjet Építöanyagipari Müszaki Tudományos Egyesület össz-szövetségi konferenciája.—), Épitöanyag. 1955, **7**, № 10, 403—404 (венг.)

62304. Влияние температуры и времени вылеживания масс из красных глин на свойства теста и изделий из него. Усов П. Г., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 149—155

Проведены исследования над двумя монтмориллонитовыми глинами со следующими свойствами у первой и второй соответственно: содержание частиц <1 μ 12,6, 16,0%; обменная емк. 21,5, 33,3 *мэкв*; pH 7,1, 7,2. Опыты показали, что при вылеживании при 20° предельная структурная прочность теста, при «тиксотропном упрочнении» (ТУ), достигается через 94—96 час.; при 30—40° — через 72 час.; при низких т-рах (2—5°) ТУ не наступает; при т-ре ~100° структурная прочность на 22% выше, чем при 2°. Кол-во воды, отжимаемой из колл. оболочек исследованных глин при замораживании, достигало 6%. После оттаивания вода колл. оболочками вновь не усваивается, и предельная структурная прочность теста падает в 2 раза. Показано положительное влияние горячей обработки масс и их вылеживания на предел прочности на изгиб и сжатие обожженного кирпича (т-ра обжига 950°). С. Г.

62305. Изучение влияния состава сырья, температуры обжига и формы керамических изделий на их морозостойкость. Бергман (Untersuchungen über den Einfluß der Materialzusammensetzung der Brenntemperatur und der Form des keramischen Körpers auf seine Frostbeständigkeit. Bergmann K.), Ziegelindustrie. 1955, **8**, № 14, 539—548 (нем.)

В н.-и. ин-те кирпичной пром-сти (Эссен, ФРГ) было проведено изучение влияния состава 3 разновидностей кирпичных глин, т-ры обжига и формы образцов на морозостойкость (М) черепка. Глина А содержала в своем составе 12% CaO, глина В—1,28% и глина С—2,84%. Глины отмучивали и получали дилатометрич. кривые на неотмученной и отмученной пробах. Из глин формовали цилиндрич. образцы на ленточном прессе, сушили их и обжигали при 960, 1000, 1040 и 1080°. Обожженные образцы испытывали и определяли коэфф. насыщения *S*. Кроме того, была изучена М черепицы и кирпича разной формы в зависимости от места расположения образцов в садке кольцевой печи при обжиге. В результате изучения М сделаны следующие выводы. Наибольшее влияние на М оказывает процесс обжига; для каждой глины необходимо правильно выбрать т-ру и длительность обжига, так как именно обжиг обусловливает микроструктуру и распределение пор в черепке. Два последние фактора обусловливают М черепка; ими же, повидимому, определяется *S*. Высокое содержание извести в глине вредно влияет на М. На снижение М влияет свиль, получаемая при обработке массы на лентпрессе. Наиболее невыгодной формой изделия с точки зрения М является цилиндрическая. С. Г.

62306. Деформация изделий из красных глин при обжиге. Усов П. Г., Петров А. В., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, № 83, 156—162

Изучалось влияние добавок 2% Na_2CO_3 и 10% $CaCO_3$ к красным глинам с различным минералогич. и дисперсным составом на т-ру деформации под нагрузкой. Введение в красные глины с малым содержанием тонких фракций (< 0,001 *мм*) Na_2CO_3 и $CaCO_3$ сказывается на т-ру деформации образцов под нагрузкой менее резко в сравнении с глинами, содержащими более высокий процент тонких фракций. Деформация образцов из красных глин, содержащих $CaCO_3$, протекает резко и в коротком температурном интервале, причем начало деформации наступает при более высоких т-рах. Наличие же в глинах щелочей снижает т-ру начала деформации, деформация протекает плавно в длинном температурном интервале. Д. Ш.

62307. Исследование разрушающего действия известковых включений в керамическом черепке. Ясюкевичюс, Тучайте (Kalkinių įtarpų ardančio veikimo keraminėje šukėje pašalinimo tyrimas. Jasiukevičius V., Tučaitė O.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **3**, 51—60 (лит.; рез. русс.)

Для предотвращения разрушающего действия известковых включений в глиняном кирпиче («дутиков») рекомендуется замачивать кирпич в течение 15 мин. погружением в воду или интенсивным поливанием водой, что более эффективно. Рекомендуемый способ действителен при размере известняковых включений до 7—8 *мм*. Е. Ш.

62308. Интенсификация процесса обжига кирпича. Дмитрович А., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 2, 31—32

Рассматриваются ур-ния для расчета температурных перепадов, возникающих при нагреве кирпича, и расчета времени для выравнивания т-ры по его сечению. Установлено, что при применении метода перегрева поверхности продолжительность выравнивания т-ры в 4—6 раз меньше, чем при постоянной т-ре поверхности; при возрастании скорости нагрева от 100 до 200 *град/час* продолжительность процесса увеличивается в 1,3—1,6 раза. Для интенсификации процесса обжига рекомендуется применять садку с наименьшей толщиной прогрева. Приведено изменение коэфф. температуропроводности минских глин в процессе термич. обработки. П. Б.

62309. О свойствах лессового кирпича в условиях омывания речными водами. Таджиев Ф. Х., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 311—315

Приводятся результаты опытов по установлению влияния различных водорастворимых солей на механич. прочность керамич. образцов из лесса Ташкентского месторождения, обожженных в лабор. условиях при 900°. Установлено, что хранение указанных образцов в воде, водн. р-рах Na_2SO_4, $MgSO_4$ и в р-ре смеси солей $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaSO_4$, NaCl с течением времени повышает их прочность. Это объясняется наличием в обожженном лессе обладающих вяжущими свойствами ортосиликата и моноалюмината Ca, а также образованием в процессе хранения сульфоалюмината Ca и двойной соли алюмината Ca с $MgSO_4$, сопровождающихся увеличением объема и заполнением пор черепка. Полученные результаты позволили сделать вывод о воз-

можности применения лессового кирпича, обожженного при 900°, в гидротехнич. строительстве. П. Б.

62310. Описание кирпичного завода фирмы Колльер. Колльер (A works visit to. Collier W. H.), Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 761, 172—178 (англ.)

62311. Переносный газоанализатор для кирпичных заводов.— (Tragbarer Gaskonzentrationsmesser im Ziegeleibetrieb.—), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 5, 171 (нем.)

Газоанализатор работает по принципу изменения электрич. сопротивления в зависимости от теплопроводности и кол-ва измеряемого газа. Источником тока служат карманные батареи. Вес прибора 2,4 *кг*. П. Б.

62312. Сушка кирпича и черепицы. Фрис (Die Ungleichmäßigkeit in der Trocknung von Rohlingen bei Mauerziegeln und Dachziegeln. Fries H.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 5, 149—154 (нем.)

Рассматриваются кривые изменения т-ры и относительной влажности по длине и сечению различных систем туннельных и камерных сушилок. Для качеств. сушки рекомендуется ряд мероприятий по обеспечению равномерного распределения воздуха по сечению сушилок и установка стационарных приборовдля постоянного наблюдения за т-рой и относительной влажностью агента сушки. П. Б.

62313. Химическая стойкость керамических плиток на основе глин Дорогинского месторождения Новосибирской области. Матвеева Ф. А., Плеханова Е. А., Тр. хим.-металлург. ин-та Зап. Сиб. фил. АН СССР, 1955, № 9, 19—36

Дана физ.-хим. характеристика (водопоглощение, кислотоупорность, термостойкость, хим. и минералогич. состав) плиток, изготовленных на базе дорогинских глин и обожженных при различных т-рах. Приведены данные лабор. исследований коррозирующего действия агрессивных сред (H_2SO_4, HNO_3 и HCl и NaOH) в зависимости от конц-ии и длительности воздействия путем установления степени изменения хим. состава, кислотоупорности, водопоглощения и об. веса плиток различной плотности. Установлено, что минер. к-ты оказывают незначительное влияние на снижение хим. стойкости плиток, с уплотнением черепка их хим. стойкость повышается. Д. Ш.

62314. К вопросу применения кислотоупорных плиток на основе глин Дорогинского месторождения Новосибирской области в химической промышленности. Матвеева Ф. А., Плеханова Е. А., Тр. хим.-металлург. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1955, № 9, 37—49

Приведены результаты испытаний на хим. стойкость керамич. плиток на основе дорогинских глин в условиях службы на коксохимич. з-де. Описана методика испытаний в производственных аппаратах при воздействии различных агрессивных сред. Испытаниям в течение длительного времени подвергались плитки из дорогинской глины с различной плотностью и водопоглощением <2% и от 2 до 4% и плитки Харьковского з-да с водопоглощением от 4 до 6%. Испытания показали, что плитки на основе дорогинских глин в условиях произв-ва являются стойкими или сравнительно стойкими при воздействии горячей H_2SO_4 конц-ии 3—6%, нестойкими в щел. среде и совершенно нестойкими в среде с 93%-ной H_2SO_4 и 15%-ной NaOH при 100°. Процесс коррозии при воздействии агрессивных сред в производственных условиях протекает быстрее, чем в лабор. условиях. Принятый стандартом (ГОСТ 473-53) метод определения кислотоупорности керамич. материалов в очень малой степени воспроизводит условия эксплуатации кислотоупоров. Д. Ш.

62315. Петрографическое исследование обожженных кровельных материалов. Немец (Petrografický výzkum pálené krytiny. Němec F.), Stavivo, 1955, **33**, № 11, 367—368 (чеш.; рез. русс., нем.)

Петрографическим методом изучалась структура черепицы и сравнивалась со структурой природного шифера. Указывается на влияние на структуру и прочность черепка давления при формовке и т-ры обжига. Предлагается схема петрографич. анализа черепицы и критерии для определения формы и размера минер. частиц, свойств жидкой фазы, структуры и текстуры черепка. Д. Ш.

62316. Устранение недостатков липких и влажных глин. Номм (Wet sticky clay and its troubles. Nomm Oscar), J. Canad. Ceram. Soc., 1954, **23**, 16—19 (англ.)

Для улучшения технологич. свойств глины, предназначенной для произ-ва черепицы, содержащей 40% влаги и имевшей 13,5% усадку, часть глины подвергалась сушке при высокой т-ре. Сушка глины и приспособление отдельных деталей машин к свойствам местной глины позволили ее использовать для произ-ва черепицы. Е. А.

62317. Ускорение помола отощающих материалов в шаровых мельницах. Романов П. Р., Стекло и керамика, 1956, № 3, 20—21

Принятый на плиточных з-дах способ совместного помола компонентов отощающих материалов (кварцевого песка и черепа) следует признать нецелесообразным, так как при этом не учитываются физ. свойства размалываемых материалов. Для интенсификации помола необходимо перейти на раздельный помол отощающих материалов, т. е. сначала загружать в шаровую мельницу более твердый кварцевый песок для помола в течение 5—6 час; после размельчения песка следует догружать в шаровую мельницу сравнительно мягкий фаянсовый череп и проводить совместный помол до получения требуемой дисперсности конечного продукта. Опыты, проведенные на Катуаровском з-де, показали, что комбинированный способ помола дает возможность увеличить производительность шаровых мельниц на 25% без снижения качества готовых плиток. Г. М.

62318. Производство тугоплавких изделий. Кестнер (Die Herstellung von Töpferschamottematerial. Kästner Fritz), Silikattechnik 1955, **6**, № 10, 440 (нем.)

Приведены свойства и способы произ-ва тугоплавких изделий (изразцов, плиток и др.) в ФРГ. По DIN1299 и 1300 их огнеупорность должна быть ⩾1580° (для плиток ⩾1500°), дополнительная усадка (или рост) при 1100° < 1%; предел прочности при изгибе > 20 *кг/см²*. С. Г.

62319. Некоторые практические вопросы тяги. Мейс (Some practical aspects of draught. Mays George E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 3, 80—81; Brit. Clayworker, 1955, **64**, № 756 19—20 (англ.)

Рассматриваются вопросы тяги в больших печах периодич. действия для обжига изделий грубой керамики. Описана роль тяги в каждой стадии обжига, влияние ее на продукцию и взаимосвязь тяги с другими параметрами процесса горения: подача первичного и вторичного воздуха, род топлива, т-ра горения, состав продуктов горения. Приводятся режимы обжига канализационных труб различных размеров. Рассматриваются способы борьбы с браком труб из-за неравномерного охлаждения. Г. Ф.

62320. Экономия топлива в производстве строительной керамики. Шеметылло (Oszczędność paliwa w ceramice budowlanej. Szemetyłło Stanisław), Mater. budowl., 1956, **11**, № 2, 42—47 (польск.)

Рассмотрены тепловые балансы кольцевых печей и сушил разных систем пром-сти строительной кера-

мики. Автор высказывается против использования отходящего тепла кольцевых печей для других целей (напр., сушки). Следует также избегать шмауховання и сокращения длины зоны охлаждения за счет ускорения выгрузки. В сушилах следует добиваться возможно более высокой т-ры теплоносителя на входе и возможно более низкой т-ры и максим. его влажности на выходе. Наименее экономичны сушила однократного насыщения. Значительная экономия достигается при введении низкокачественного топлива в сырец (до 80%); остальные 20% надо вводить в печь сверху. Е. С.

62321. Туннельная печь. Пучдемонт (El horno tunel. Puigdemont Alberto), Bol. inform. Sindic. constr., vidrio y ceram. 1956, **15**, № 153, 25—30 (исп.)

Туннельная печь (ТП) для обжига грубой керамики сравнивается с кольцевой печью (КП), перечисляются ее преимущества по сравнению с КП. Длина ТП колеблется от 40 до 120 *м*, сечение 1,5×1,6 *м*. Приведен пример расчета ТП для грубой керамики производительностью 60 *т/сутки* при т-ре обжига изделий 1000°. Соотношение длин зон подогрева, обжига и охлаждения принято равным 9 : 5 : 7. Рассмотрены условия, обеспечивающие нормальный обжиг изделий и сделан примерный расчет теплового баланса ТП. Приведены сравнительные данные КП и ТП с рекуперацией тепла. С. Г.

62322. Эксплуатация карьеров в кирпичной и шамотной промышленности. Штехемессер (Der Grubenbetrieb in der Ziegel- und Schamotteindustrie. Stechemesser Reinhold), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 5, 141—144 (нем.)

Рассмотрены некоторые технико-экономические вопросы эксплуатации карьеров глин для произ-ва строительного и шамотного кирпича. Приводятся принятые в ФРГ пределы: дальность подвозки глины к з-ду строительного кирпича 1,5 *км*, к з-ду черепицы 5 *км*, уклон узкоколейных ж-д. путей при паровозной и дизельной тяге 4°, при электротяге 6°. Даны советы по организации работ и по выбору экскаваторов. Е. А.

62323. Современные направления в оценке механической прочности огнеупоров при высоких температурах. Барон (Tendenze attuali nella valutazione della resistenza meccanica ad alta temperatura nei prodotti refrattari. Baron J.), Metallurgia ital., 1956, **48**, № 1, 10—14 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены и сравнены французские, английские и немецкие нормативы испытания динаса на деформацию под нагрузкой при высокой т-ре. Нормативы различаются по размерам используемых образцов, по нагрузке (*кГ/см²*) и по скорости подъема т-ры в печи при испытании. Путем сравнительных испытаний 7 образцов динаса по французским и английским нормам установлено, что для динаса является характерной т-ра разрушения образца, которая по обоим методам отличается не более, чем на ±10°, и оказалась равной для разных образцов от 1595 до 1670°. Для алюмосиликатных огнеупоров более показательным является определение деформации (крипа) образца при постоянной нагрузке и постоянной т-ре. Испытаны на крип 3 образца шамотного кирпича для воздухонагревателей со следующими свойствами: содержание Al_2O_3 39,9, 33,6, 41,8%; огнеупорность 1720, 1690, 1740°; пористость общая 30, 26,3, 20,2%. Кривые деформаций (крипа) получены при длительности опытов по 50—100 час., при постоянных т-рах 1150, 1200, 1250, 1350° и под нагрузками 0,5, 1,0, 2 *кГ/см²*. Оказалось, что при более жестких условиях испытания крип зависит в основном от пористости образцов, а при более легких условиях — от их огнеупорности. Крип образцов определяется законом, выведенным Дейлом: $\Delta=A\cdot Z^a\cdot P^b\cdot e^{cT}$, где Δ — деформация образца, Z — время, P — нагрузка, T — абс. т-ра, e — основание натуральных логарифмов, a, b, c — константы. С. Г.

62324. Сравнительное микроскопическое изучение воздействия фторосиликатных расплавов на различные огнеупорные материалы. Эйтель (Vergleichende mikroskopische Studien über den Angriff von Fluorid-Silikatschmelzen auf verschiedene Typen feuerfester Stoffe. Eitel W.), Radex Rundschau, 1955, № 3—4, 440—459 (нем., англ.; рез. франц.)

Целью исследования явился подбор огнеупоров (О) для плавки фторосиликатных расплавов (ФР), в частности, фторофлогопита (искусств. слюды) $K_2Mg_6Si_6Al_2O_{20}F_4$ с небольшим избытком F. Шихта плавки (в вес %): K_2SiF_6 25,5, намертво обожженная MgO 25, технич. глинозем 11,8, чистый кварцевый песок 34,7. Для сравнения было проверено действие на те же О силикатных расплавов, не содержащих F. Шихты сплавляют в низковольтной электропечи сопротивления в слабо восстановительной атмосфере, длительность нагревания до 1450° 6—7 час., выдержка при 1450° 75—90 мин. Испытания О проводились по тигельному методу с последующим планиметрированием площади разъедания или по методу погружения в расплав призм с последующим замером остаточного объема образца О. Испытанию подвергались: динас, кварцевое стекло, алюмосиликатные О (силлиманитовые, муллитовые, кианитовые, типа корхарт, зинтеркорунд), форстеритовые, магнезитовые, кордиерит ($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$), тигли из чистых окислов BeO, Cr_2O_3, ZrO_2, циркон, цирконилфосфат $(ZrO)_2P_2O_7$, графит и карборунд. По окончании испытания проводились микроскопич. исследования пограничного слоя тигель– расплав. В результате оказалось, что действие силикатных расплавов без F на О значительно слабее, чем действие ФР; против действия ФР практически не найдено стойких О. Кислые О быстро разъедаются ФР; даже наиболее плотные алюмосиликатные О (корхарт, зинтеркорунд) разъедаются ФР с образованием шпинели и муллита, причем кристаллы шпинели засоряют расплав; форстерит легко растворим, окрашивает ФР в темный цвет, что для искусств. слюды не допустимо; магнезиальные О легко проницаемы для ФР и отслаиваются с поверхности. Все остальные О также нестойки по причине низкой вязкости ФР, который проникает в мельчайшие поры черепка и быстро его разрушает. Даже наиболее плотные графитовые тигли и карборундовое покрытие легко разрушаются ФР; углерод из них переходит в расплав и делает искусств. слюду непригодной. Единственным решением для организации плавки искусств. слюды является использование процесса электроплавки с внутренним сопротивлением, который исключает соприкосновение расплава с О. С. Г.

62325. Вторичное расширение огнеупорных флинтов. Уэст (Secondary expansion of a flint fire clay. West Richard R.), Amer. Ceramic Soc Bull., 1955, **34**, № 9, 283—290 (англ.)

Для установления причин дополнительного роста шамотных огнеупоров, изготовляемых в США из флинтов штатов Мэриленд и Пенсильвания, были сделаны петрографич. анализ сырого и обожженного на 1600° флинтов (макс. расширение), дифференциально-термический анализ (образец нагревался до 1600° со скоростью 12,5° в 1 мин), рентгенографич. изучение образцов, нагретых до 1050, 1300, 1500, 1550° (после термич. анализа) и хим. анализ сырых и обожженных образцов для определения S. Установлено, что флинт состоит в основном из каолинита со следами органич. примесей, кварца и пирита между чешуйками глинистого в-ва. При 420° пирит окисляется, а затем может участвовать в образовании силикатов, плавящихся при т-ре

$\sim$1390°, и разлагается полностью при т-ре $<$1550° с выделением газов, вспучивающих материал за счет образования пузырьков между слоями глины. Большинство пузырьков имеет диам. $<$ 0,074 *мм*, а потому дополнительный рост огнеупоров можно ограничить по желанию путем размола части флинта до зерна $<$0,074 *мм*. Предложен способ улучшить свойства шамотных огнеупоров из флинтов путем сухого прессования массы из части тонкомолотого флинта с частью крупномолотого сырого флинта или с частью крупнозернистого шамота из флинта или боксита. С. Г.

62326. Исследование возможности улучшения динаса путем добавки ортофосфата алюминия $AlPO_4$. **Обст, Трёмель** (Untersuchungen über die Möglichkeiten der Verbesserung von Silikasteinen durch Zusatz von Aluminium-Orthophosphat $AlPO_4$. Obst Heinz, Trömel Gerhard), Tonind-Ztg, 1955, **79**, № 13—14, 195—205 (нем.)

Между двуокисью кремния $SiSiO_4$(I) и ортофосфатом алюминия $AlPO_4$ (II) существует тесная кристаллографич. связь. Напр. у кремнезема обнаружено 7 различных кристаллич. модификаций: α-и β-кварц α-, β- и γ-тридимит и α- и β-кристобалит; у II также 7 аналогичных модификаций. В производственных и лабор. опытах выяснялся вопрос о том, какое влияние это широкое сходство имеет на поведение смесей I и II при высоких т-рах, а также имеется ли возможность в результате образования смешанных кристаллов между I и II улучшить важные технич. свойства динаса. Производственные опыты показали, что путем добавки II к технич. динасовым массам удается значительно ускорить превращение кварца в кристобалит, а также при не слишком продолжительном обжиге значительно повысить огнеупорность динаса. Однако при продолжительном нагревании при 1600° и выше в результате интенсивного улетучивания P_2O_5 образуется муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и у такого динаса снижается т-ра деформации под нагрузкой. Улетучивание P_2O_5 особенно сильно происходит в восстановительной атмосфере. Поэтому при возможном применении подобных огнеупоров в сводах мартеновских печей необходимо избегать восстановительных условий. В лабор. опытах с чистыми I и II изучалось поведение их смесей при высоких т-рах. Различными методами исследования установлено, что I и II не образуют смешанных кристаллов. Т-ра плавления ($T_{пл}$) I была определена между 1690 и 1700°. $T_{пл}$ II должна быть $>$1950°. Опытами с весьма чистым I установлено, что α- и β-превращения кристобалита зависят от предварительной тепловой обработки образцов. Эта аномалия не обусловлена загрязнениями. При прокаливании образцов в течение 3 суток при т-рах $\geqslant$1450° аномалии не наблюдалось. Для II α- и β-превращения модификации, аналогичной кристобалиту, наступает при 185°, т. е. приблизительно на 40° ниже, чем для I, и не зависит от предварительной тепловой обработки. А. Б.

62327. Форстеритовые огнеупоры из местных магнезиально-силикатных пород. Рао, Сингх (Forsterite refractories from indigenous magnesium silicate rocks. Rao M. Ramakrishna, Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 11B, 805—811 (англ.)

Произведено минералогич. исследование пригодности магнезиально-силикатных пород — серпентинитов и саксонита (перидотита) — для произ-ва форстеритовых огнеупоров (ФО). Образцы сырья — серпентинита (I), содержащего $\sim$1,5% Cr_2O_3, серпентинита (II) содержащего 8% Cr_2O_3, и саксонита (III) были подвергнуты петрографич. исследованию как в сыром, так и в обожженном состояниях. Уд. вес I, II 2,6—2,8, III 3,55; п.п.п. I, II, III соответственно 12,4; 10,7; 0,9; огнеупорность 1535; 1500; 1470°. Обжиг сырья производили при 600—1400° с интервалами 100°, с выдержкой при каждой т-ре в течение 1 часа. Приведены кривые изменения объема до 1400°. Образцы ФО получали путем добавок к обожженному исходному сырью весьма чистого обожженного магнезита из Салема (Индия), в кол-ве 10—50 вес %. Образцы – цилиндры диам. 25 *мм*, высотой 18 *мм* прессовали на декстрине (2%) под давл. 560 *кГ/см*^{2}; зерновой состав сырья: I, II, III $<$0,42 *мм* и $<$0,25 *мм*; магнезит $<$0,15 *мм*. Образцы обжигали при 1400—1500°. Добавка магнезита повышает огнеупорность ФО до 1770—1850°. Нежелательные легкоплавкие примеси (клиноэнстатит) исчезают при добавке к I 30, к II 25 и к III 45% магнезита. При т-ре обжига образцов 1500° с 3-часовой выдержкой в шлифах исчезает также кордиерит. Наиболее подходящим сырьем для ФО является I, ввиду малого содержания в нем окислов Fe. Приведен минералогич. состав образцов ФО. Г. Ф.

62328. Брусья для стекловаренных печей. Диксон (Report on tank blocks. Dixon D.), Refractories J., 1956, № 2, 77—78 (англ.)

Приведено краткое изложение отчета Американского общества стекла о сравнительной оценке свойств стеновых брусьев для стекловаренных печей, изготовленных из кианитов Индии и Кении. Исследование свойств брусьев показало, что брусья из кенийского кианита могут заменить брусья из индийского кианита. Свойства брусьев улучшаются, если применять обожженный тонкомолотый кианит. В последнее время брусья из кенийского кианита были изготовлены тремя различными фирмами по тому же методу; содержание обожженного кианита в шихте составляло 75—80%. Опыт эксплуатации подтвердил отсутствие различия между огнеупорами из индийских и кенийских кианитов. Чем больше кажущаяся и истинная пористость и чем ниже об. вес брусьев, тем выше потери веса и объема брусьев при варке стекла. В. З.

62329. Исследование разъедания огнеупоров стекломассами. Соломин Н. В., Галдина Н. М., Тр. Всес. н-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 43—50

Проведено испытание стеклоустойчивости ряда огнеупоров по методике, разработанной авторами. Испытывались обычное оконное стекло и стекла эвтектич. типа в системе CaO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2, содержащих 3—10% Na_2O, шамот, термитокорунд, циркономуллит, бакор, кварц и др. Установлено, что плавленый кварц является наиболее устойчивым огнеупором по отношению к малощел. высокоглиноземистым стекломассам с высоким содержанием щел.-зем. окислов. Объясняется это образованием вязкой защитной кремнеземистой пленки на поверхности огнеупора в результате взаимодействия его со стекломассой. Н. П.

62330. Последние достижения в огнеупорах для черной металлургии. Кора (本邦鉄鋼用耐火物の進歩○高良義郎）, 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron. and Steel Inst. Japan, 1955, **41**, № 7, 817—822 (япон.; рез. англ.)

Перечислены достижения огнеупорной пром-сти за последние 10 лет в области огнеупоров (О) для черной металлургии: применение основных О для сводов мартеновских печей; безобжиговых основных О в стальной обойме для стен; высокоответственного динаса с малым содержанием Al_2O_3 и щелочей; сводов «зебра»; использование плотного ковшевого кирпича; замена динаса шамотом в насадке регенераторов; углеродистая футеровка доменных печей; повышение точности размеров и правильности формы О; расширение применения доломитовых, теплоизоляционных О, пластич. масс, бетонов и мертелей для кладки. С. Г.

62331. Достижения в области огнеупоров для сталеплавильной промышленности. Мак-Гилл,

Пирс (Progresos técnicos en materiales refractarios para la industria del acero. Mc Gill L. A., Pierce J. A.), Ingeniería e ind., 1955, **23**, № 259, 95—98 (исп.)

Краткий обзор свойств различных типов основных и динасовых огнеупоров и их применения в мартеновских и электропечах для плавки стали. Перечислены преимущества высококачественного динаса для сводов печей. Описаны способы устройства огнеупорной кладки печей. В. З.

62332. **Новые методы сушки огнеупорных материалов. Преславский** (Нови начини за сушене на огнеупорни материали. Преславски Н.), Тежка промишленост, 1956, **5**, № 2, 36—41 (болг.)

Рассматриваются новые методы сушки крупногабаритных и сложных по форме огнеупорных изделий: токами высокой частоты и переменным током с односторонним нагревом. Сушка по этим методам имеет преимущество в значительном сокращении сроков и уд. расходе тепла на испарение 1 *кг* влаги. В. Р.

62333. **Печь с вольфрамовым нагревателем для высокотемпературных рентгенографических исследований. Мак-Кинд, Херш** (A tungsten coil furnace for high-temperature X-ray diffraction investigation. McKeand I. J., Hursh R. K.), J. Amer. Ceram., Soc., 1955, **38**, № 2, 63—65 (англ.)

Описана конструкция печи для исследования с помощью рентгеновских спектров фазовых превращений и состояний равновесия в огнеупорных материалах при нагреве до 2000°. Нагревательным элементом служит 7-витковая катушка из W-проволоки диам. 2,5 *мм*, внутри которой расположен Mo-держатель исследуемого образца. Во избежание окисления нагревателя и защитного кожуха внутри его создается нейтр. атмосфера пропусканием слабого тока гелия. Т-ра в 2000° достигается за 20 мин. и удерживается в течение 2 час. При 1725° кристобалит исследовавшегося образца кремнезема плавился медленно, но после нагрева до 1800°, выдержки в 1 час и охлаждения до комнатной т-ры кристаллич. фаз не было найдено; также отсутствовали загрязнения W и Mo. При исследовании TiO_2 при т-рах 900—1100° образец приобрел темносиний цвет, свидетельствовавший об интенсивном восстановлении TiO_2 парами вольфрама-нагревателя, причем в рентгеновском спектре вместо характерных пиков TiO_2 появились пики Ti_2O_3 и, очевидно, TiO. Печь признана непригодной для изучения системы SiO_2—TiO_2—ZrO_2. Г. Ф.

62334. **К вопросу об основной футеровке высокочастотных печей в Бельгии. Бос, Рулс** (Le problème belge du revêtement basique du four H. F., Bosch F. M., Roels R.), Silicates industr., 1955, **20**, № 4, 139—143 (франц.)

Рассмотрены причины преждевременного выхода из строя и незначительной стойкости набивной футеровки ВЧ-печей в Бельгии. Стойкость футеровки ВЧ-печей емк. 2 *т*, набиваемой вручную или пневматически из основных материалов (спекшегося магнезита без добавки или с добавкой SiO_2 от 1 до 6%), составляет от 14 до 21 (в среднем 17) плавки, тогда как в США она достигает 80—100 плавок. Основной причиной выхода из строя футеровки являются механич. напряжения, возникающие вследствие спекания материала стенок и температурного градиента по толщине, достигающие 750—1090 *кГ/см²* (на разрыв) и вызывающие образование трещин в стенках. Изменения состава выплавляемой стали не оказывает влияния на стойкость. Не установлено также ясной зависимости стойкости от содержания в трамбуемой массе SiO_2, от пористости и от содержания зерен < 0,1 *мм*. Первостепенное значение имеет толщина стенки тигля ВЧ-печей; так при увеличении толщины до 80 *мм* стойкость тиглей повысилась с 14—17 до 20 плавок. Авторы считают важнейшим требованием для повышения стойкости тщательную набивку тиглей и наличие в связке набивной массы расплава, придающего футеровке некоторую пластичность при т-ре службы. С. Г.

62335. **Производство многошамотных горелок для коксовых печей. Гиньяр Е. А., Каминский В. К., Койсман И. Е.**, Огнеупоры, 1956, № 1, 6—9

Для повышения термостойкости горелок (Г) для коксовых печей на Красногоровском з-де им. Ленина освоено массовое произ-во Г из полусухих многошамотных каолиновых масс взамен шамотных глиняных Г пластичного прессования. Шихта состоит из 85% каолинового шамота и 15% владимирского каолина в связке. Шамот получают путем обжига пластичного брикета из 80% владимирского каолина и 20% часов-ярской глины с выдержкой при 1400° в течение 8 час. Помол шамота осуществляют в шаровой мельнице, массу готовят на бегунах. После обработки смеси шамота со шликером (из часов-ярской глины и сульфитно-спиртовой барды) в течение 1—2 мин., в бегуны добавляют молотый каолин и массу перерабатывают еще 3—5 мин. Влажность массы 7—8,5% зерновой состав: >3 *мм* до 1%, 3—2 *мм* 18—25%, <0,54 *мм* 50—63%. Прессование Г ведут в прессформах плавающего типа (описаны) на фрикционном прессе. Г обжигают в кольцевых печах совместно с динасом при 1380—1400°. Свойства Г: содержание $Al_2O_3 + TiO_2$ 32,1—37,0%, кажущаяся пористость 14,2—20,5%, об. в. 2,11—2,19 *г/см³*, огнеупорность 1690—1710°. Испытания Г вели по ускоренному методу: Г вводили в вертикалы коксовой печи, оставляли их в работе в течение 3—5 суток, извлекали из вертикалов и охлаждали. Многошамотные каолиновые Г обладают повышенной термостойкостью, что дает возможность устанавливать их в вертикалы после подсушки при 110°, не прибегая к подогреву при 500—600°. Пористость многошамотных Г влияет на их термич. стойкость, оптимальная пористость 16—22%. В. З.

62336. **Ускоренный обжиг многошамотных стекловаренных горшков. Гельман**, Информ.-техн. сб. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 3, 81—95

Разработан режим обжига многошамотных стекловаренных горшков, который в 2—2,5 раза короче обычно принятого на стекольных з-дах (5—6 суток). Исследование проводилось на горшках емк. 500 *кг*, изготовленных способом пневматич. трамбования, с толщиной стенок 130 *мм* и дна 140 *мм*; состав массы (в вес %): глино-каолиновый шамот 80; часов-ярская глина 13; каолин 7. Влажность горшков перед обжигом <2%. Кривая обжига разбита на 5 периодов: 1) 20—200°, 2) 200—450°, 3) 450—690°, 4) 690—900°, 5) выдержка при 900°. Допустимая скорость нагрева в отдельные периоды рассчитана по ф-лам, выведенным на основе теорий упругости и теплопроводности. Предложенный ускоренный режим обжига продолжительностью ~70 час., в том числе выдержка при максим. т-ре (1100°) 10 час., проведен в заводских условиях. Обожженные горшки оказались без трещин и других дефектов. А. П.

62337. **О содержании и рациональном способе подготовки глиняного компонента, вводимого в многошамотные массы. Попильский Р. Я., Немцова И. Ф.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 89—99

Изучалось влияние глиняного компонента на плотность многошамотного сырца. Опыты показали, что при прессовании многошамотных масс глиняный компонент следует рассматривать прежде всего как наиболее тонкую фракцию системы, позволяющую при надлежащей диспергации эффективно заполнять мельчайшие поры между зернами пылевидной фракции шамота.

Поэтому тенденцию изготовлять изделия многошамотного типа совсем без глиняной связки нельзя считать рациональной. Оптимальное соотношение глины и раздельно подготовленной тонкой фракции шамота составляет ~30 : 70, считая по истинному объему твердых компонентов. Для плотной упаковки прессуемой системы весьма важно применение таких способов подготовки массы, которые обеспечивают максим. диспергацию и наиболее равномерное распределение глины между пылевидными фракциями шамота. Теоретич. предпосылки показывают, что при наличии большого разрыва в размерах зерен между мелкими и крупными фракциями шамота введение в массу того или иного кол-ва крупных фракций не должно существенно влиять на установленное оптимальное соотношение глиняного компонента к тонким фракциям шамота. П. З.

62338. Повышение термической стойкости керамических кислотоупорных масс. Алексеев Н. С., Каллига Г. П., Стекло и керамика, 1956, № 3, 16—19

Исследовано влияние ряда факторов на термостойкость (Т) масс, близких по составу к кислотоупорным и термокислотоупорным. Установлено, что повышение содержания в массе шамота (от 20 до 60%), сопровождающееся увеличением пористости (с 2,1 до 12,3%) и уменьшением модуля упругости (с 9 до 6,2 тыс. *кг/см²*), несмотря на некоторое снижение предела прочности при сжатии (с 840 до 660 *кг/см²*), приводит к повышению Т масс (с 53 до 82 теплосмен). Укрупнение зернового состава как за счет увеличения размера зерен шамота (с 0,5 до 2 *мм*), так и за счет уменьшения содержания пылевидных фракций (<0,12 *мм*) значительно повышает Т материала (с 60 до 116 теплосмен). Повышение Т отмечено также при введении добавок каолина (до 20%) и талька (до 24%). Показано, что с увеличением пористости и снижением модуля упругости Т образцов возрастает. Модуль упругости в известной мере может служить критерием оценки Т. Г. М.

62339. Производство огнеупорных изделий. Матиба (Die Herstellung feuerfester Steine. Matiba Richard), Bauzeitung, (DDR) 1956, **10**, № 4, 105—106, 111 (нем.)

Кратко описываются произ-во различных огнеупорных изделий по пластич. и полусухому способам и метод литья из водн. суспензий в гипсовые формы. Подчеркивается высокое качество изделий, изготовленных полусухим способом. Метод литья в гипсовые формы применяется в ГДР для произ-ва крупногабаритных стекольных брусьев весом 500 *кг* и более, а также для изготовления пирометрич. трубок, нагревательных труб элекропечей, тиглей и т. п. Сушка ванных брусьев, изготовленых методом литья, осуществляется осторожно и продолжается несколько месяцев. А. Б.

62340. Об увеличении производительности в огнеупорной промышленности Англии. Паттисон (Higher productivity in the refractories industry. Pattison H.), Refractories J., 1956, № 2, 52—72 (англ.)

62341. К вопросу о микроскопическом анализе шлифзерна нормального электрокорунда в отраженном свете. Филоненко Н. Е., Абразивы, 1956, № 15, 35—38

Для технологич. контроля качества выплавляемого электрокорунда и определения качества шлифзерна нормального электрокорунда рекомендуется ввести в практику заводских лабораторий микроскопич. анализ в отраженном свете. Предлагается следующая классификация шлифзерна по его строению: монокристаллы, плотные агрегаты и агрегаты. К монокристаллам относятся кристаллы корунда или их осколки, а также отдельные кристаллы корунда с замкнутыми в них включениями стекла или других фаз; к плотным агрегатам относятся зерна, состоящие из нескольких кристаллов корунда, плотно примыкающих друг к другу или содержащих заметные тонкие прослойки стекла или других фаз; к агрегатам — зерна, состоящие из нескольких кристаллов корунда, сцементированных прослойками стекла с включениями других минералов. Г. М.

62342. Огнеупорный припас для обжига облицовочных плиток. Вани (Brennhilfmittel für den Brand von Wandfliesen. Wanie W.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, **89**, № 4, 69—72 (нем.)

Рассмотрены различные виды припаса для бисквитного и глазурного обжига плиток и майолики. Описаны конструкции капселей, кассет, облегченных поддерживающих устройств и способы укладки плиток. Приведены уд. и об вес, пористость, хим. состав, предельные т-ры применения огнеупорных и других материалов для строительства печей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 51627 А. Л.

62343. К вопросу термической обработки абразивного зерна нормального электрокорунда. Згонник Н. П., Абразивы. 1955, № 14. 22—28

В Германии, Италии, Америке обжиг абразивного зерна электрокорунда ведется в окислительной атмосфере в печах различной конструкции при 700—14 0° в течение 1—2,5 час. В абразивной пром-сти СССР точный режим обжига зерна не разработан. Лабор. опытами прокалки зерна нормального электрокорунда трех з-дов зернистостью 24, 46, 80 и 100 с содержанием Al_2O_3 88,5—95% и с аномальным расширением 1,60—3,97% установлено: а) аномальное расширение полностью устраняется при т-ре прокалки 1000—1100° и тем быстрее, чем менее проведен процесс восстановления при плавке и чем меньше размер зерна (зерно № 100 можно прокаливать 4 мин., зерно № 24 1 часа); б) стабилизация веса отражает полноту прокалки; прокалка смеси зерен разного размера вызывает прилипание мелких зерен к крупным, что указывает на необходимость раздельной прокалки зерен по номерам; в) необходимо тщательно отмагничивать зерно перед прокалкой; после прокалки необходима корректировка формы зерна (для повышения прочности абразивных изделий) Опытами обжига в окислительной атмосфере промышленной вращающейся печи (длиной 16,5 *м*, диам. 1,14 *м*) с холодильником при загрузке 1200 *кг/час* зерна—36 + 100 с влажностью 18—20% (с аномальным ростом 1,75—3,60%) установлено время термич. обработки 90 мин. (при уд. расходе условного топлива 0,12 *кг* на *кг* зерна), при котором полностью устраняется аномальное расширение, повышается микротвердость на 13,5%, механич. прочность — на 10%, абразивная способность — на 3% и капиллярность —в 3,5 раза. Содержание магнитной фракции увеличивается на 0,4%, содержание окиси Fe—на 0,1—0,3%. Зерно (до прокалки коричневое) становится розовым. Механич. прочность абразивных изделий из прокаленного зерна в 1,5 раза выше по сравнению с изделиями из непрокаленного зерна. Абразивные круги, изготовленные из непрокаленного зерна на декстрине, дали в обжиге 100%, а на силикате 40% брака. Круги, заформованные из прокаленного зерна на декстрине или силикате брака не имели. В. К.

62344. Образование трещин и дефектов на шлифовальных кругах. Бухнер (Rißbildungen und Fehler an Schleifscheiben. Buchner Siegfried), Keram. Z., 1956, **8**, № 1, 12—15 (нем.)

Описываются причины возникновения в шлифовальных кругах различных видов дефектов (трещин, темного пятна и т. п) и меры их устранения. П. Б.

62345. Ускоренный метод определения окиси кальция. Блах (Szybkościowa metoda oznaczania tlenku

wapnia. Błach Stanisława), Cement, Wapno. Gips, 1955, **11**, № 4, 91—92 (польск.)

Определение CaO в цементе и цементном клинкере производится по пробам в 0,5 *г*, к которым добавляют 0,5 *г* хлористого аммония и 10 *мл* соляной к-ты и нагревают 10 мин. при 100°. К долитому до 400 *мл* р-ру добавляют 1 *г* кристаллич. виннокислой натриево-калиевой соли, несколько капель метилового красного и 40 *мл* щавелевокислого аммония (4%-ного). После кипячения раствор нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака. После выпадения осадка, последующего фильтрования и промывки обрабатывают его 5%-ным р-ром серной к-ты и при 80° титруют 0,2 н. перманганатом К до достижения нормальной розовой окраски. Определение CaO в извести производится с пробой 0,5 *г*, сплавляемой с 4 *г* безводн. углекислого Na. Сплав выщелачивают слабой соляной к-той, доливают горячей водой до 400 *мл*, добавляют 1 *г* крист. виннокислой натриево-калиевой соли, несколько капель метилового красного и 40 *мл* щавелевокислого аммония, после чего поступают, как указано выше. Е. С.

62346. **Обогащение серой металлургической извести в процессе ее обжига. Лифшиц М. А.** В сб.: Сталеплавильное произ во, Вып. 1, М., Металлургиздат, 1956, 120—123

Для установления влияния типа печи и вида топлива на содержание в извести (И) серы проверялось обогащение И серой при обжиге известняка в пересыпных шахтных печах на трех металлургич. з-дах. Установлено, что обогащение металлургич. И серой крайне незначительно и может иметь значение для выбора типа печи только при получении И особо чистой по содержанию серы. Е. Ш.

62347. **Исследование влияния изменения давления насыщенного пара от 8 до 40 *ати*, длительности запаривания и содержания CaO на прочность известково-песчаных изделий. Гунцельман** (Eine Untersuchung des Einflusses von Härtedruck, Härtezeit und CaO-Gehalt bei der Herstellung von Kalksandsteinen bei Drücken von 8 bis 40 atü. Gunzelmann Rudolf), Tonind.-Ztg, 1956, **80**, № 1—2, 1—7 (нем.)

Рассматриваются результаты опытов по запариванию известково-песчаных изделий при давлении от 8 до 40 *ати* и длительности пропаривания от 1 до 24 час. Содержание CaO в смеси колебалось в пределах от 3 до 15%. Установлено, что при 10—12% содержании CaO в смеси происходит сначала быстрое, затем медленное нарастание прочности; дальнейшее увеличение содержания CaO приводит к падению прочности. Увеличение давления пара (независимо от содержания CaO) обусловливает более интенсивное твердение. Так, при 40 *ати* длительность запаривания составляет ~1 час; при 25 *ати* ~ 3 часа, при 16 *ати* ~4,5 часа и при 8 *ати* ~8 час. Приведены диаграммы, характеризующие зависимость длительности запаривания от величины давления при содержании CaO в смеси 3, 6 и 10%. Установлено, что невозможно обеспечить полное связывание всей CaO; так, при наиболее благоприятных условиях (при давл. 40 *ати*) из 5% CaO остается свободной 0,5%; при 10% CaO максимально связывается 9%. При прочности на сжатие 150—200 *кг/см*^{2} кол-во связанной CaO составляет 4—5%. Активность смеси при давл. 8 *ати* и 12-часовом запаривании должна равняться 6—7%. Таким образом, при 90% активности CaO расход извести на 1000 камней размером 24·11,5·7,1 *см* составляет 6,6—7,7% или 235—280 *кг*. Е. Ш.

62348. **Меловые мергели как сырье для производства силикатного кирпича. Вектарис, Гарионите, Стелмокайте, Ярулайтис, Ярмовскис** (Kreidos mergeliai kaip žaliava silikatinių plytų gamybai. Vektaris B., Garjonytė D., Stelmokaitė A., Jarulaitis V., Jarmovskis S.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **3**, 61—69 (лит.; рез. русс.)

Установлено, что обожженные меловые мергели (М) ЛитССР могут быть использованы в качестве известковой составляющей в произ-ве силикатного кирпича. При содержании в массе 10—15% М прочность кирпича составляет 200—300 *кг/см*^{2}. Возможно также использовать обожженные или неполностью обожженные М в качестве гидравлич. добавки (50% от веса вяжущего) с получением кирпича 1-го сорта. Г. К.

62349. **О механизме влияния извести на процесс твердения и свойства строительного гипса. Бутт Ю. М., Аяпов У.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 162—173

Петрографическим электронномикроскопич., рентгенографич., термографич. и хим. методами исследовано влияние молотой извести-кипелки (И) на свойства варочного и высокопрочного гипса (Г). Добавление И снижает нормальную густоту, замедляет сроки схватывания, повышает прочность, водостойкость, водонепроницаемость и морозостойкость варочного Г. Оптимальная величина добавки И составляет 5%. Добавление И к высокопрочному Г оказывает отрицательный эффект. Причинами положительного эффекта И на свойства варочного Г являются каталитич. влияние И на растворимый (преимущественно) и нерастворимый ангидриты, содержащиеся в заводском Г, а также уменьшение нормальной густоты Г, что увеличивает плотность изделий. При добавлении И увеличивается скорость роста кристаллов Г и процесса кристаллизации, что объясняется увеличением растворимости полуводного Г и уменьшением растворимости двуводного Г. Чем больше разность растворимостей этих модификаций Г, тем больше скорость растворения полуводного Г, а также скорость кристаллизации двуводного Г из жидкой фазы. Гидратация полуводного Г при добавлении И замедляется, что является следствием образования на поверхности зерен Г адсорбционного слоя и одновременно способствует росту более крупных кристаллов двуводного Г. Е. Ш.

62350. **Выносливость гипса и слюды при знакопеременном кручении в различных средах. Орлов Д. П.,** Уч. зап. Куйбышевск. гос. пед. ин-та, 1956, № 14, 145—162

Проведенными исследованиями установлено, что геометрич. форма образцов и внешняя среда оказывают существенное влияние на выносливость гипса и слюды. Так, с увеличением толщины образцов выносливость гипса убывает, а слюды растут. Адсорбционное влияние воды понижает выносливость гипса на 45—65%, а слюды на 30—55%. Поверхностноактивными средами для гипса являются р-ры $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4 и спиртов (изоамилового, этилового, метилового); для слюды — водн. р-ры спиртов (актилового, изоамилового, изобутилового, этилового, метилового) и особенно р-ры глюкозы и сахарозы (максимально при конц-ии 1%). Отмечается, что величина адсорбционного эффекта главным образом зависит от конц-ии активного в-ва; кроме того, адсорбционный эффект зависит от факторов механич. и геометрич. характера. Е. Ш.

62351. **Леунит, специальные массы из леуна-эстрих-гипса, половые настилы из леунита. Гельмрот** (Leunit, Leuna-Estrichmasse spezial, Leuna-Fußboden. Gelmroth Werner), Bauzeitung (DDR), 1956, **10**, № 4, 103—105 (нем.)

Половой настил «леуна» относится к группе минер. половых покрытий на основе ангидрита. В ГДР указанный материал широко применяется в жилищном строительстве. Дана характеристика материала и его состава,

приводятся указания по контролю за его качеством. Е. Ш.

62352. Местные гидравлические вяжущие вещества из скирснемунского мелового мергеля. Слижис (Vietinės hidraulinės rišamosios medžiagos iš skirsnemunės kreidos mergelio. Sližys V.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955. **3,** 43—50 (лит.; рез. русс.)

При обжиге скирснемунского мелового мергеля получена гидравлич. известь, характеризующаяся при тонком помоле прочностью в 28-суточном возрасте от 71 до 136 *кг/см²*. При добавлении к извести обожженной при 800° глины прочность сложного вяжущего в раннем возрасте несколько повышается. Г. К.

62353. Новое шведское гидравлическое вяжущее для строительных растворов и штукатурки. Энгстрём (Ett nytt svenskt hydrauliskt bindemedel för murning och putsning. Engström Bengt), Byggmästaren, 1955, **B34,** № 7, 139—146 (швед.)

Описаны свойства и способ применения нового вяжущего, получаемого размолом смеси цементного клинкера с известняком до тонины, соответствующей уд. поверхности 5000—8000 *см²/г*, с введением добавок гипса и воздухоувлекающих реагентов; кроме того, в смесь вводят небольшие кол-ва извести, доменного шлака и органич. диспергаторов. К. Г.

62354. Магнезиальные вяжущие вещества из местных доломитов. Слижис (Magnezinės rišamosios medžiagos iš vietinių žaliavų. Sližys V.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **3,** 35—41 (лит.; рез. русс.)

Установлено, что большинство доломитов (Д) Литовской ССР пригодно для произ-ва каустич. Д. Однако этим Д присущ существенный недостаток — небольшой температурный интервал обжига (50°). Исключением является Д Паровейского месторождения, интервал обжига у которого 150°. Этот Д, обожженный при оптимальной т-ре 650°, характеризуется следующими показателями: содержание свободных CaO 1,53% и MgO 22,7%; нормальная густота теста при затворении $MgCl_2$ 30%; прочность на растяжение в суточном возрасте 21,9 и 28-суточном 56,2 *кг/см²*; прочность на сжатие в суточном возрасте 154 и 28-суточном 525 *кг/см²* Е. Ш.

62355. Гипсо-глиноземистый расширяющийся цемент. Скрамтаев Б., Кравченко И., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 3, 10—12

Описаны результаты испытаний образцов из гипсоглиноземистого цемента (ГГЦ) в возрасте до 5 лет. 5-летняя прочность в образцах жесткой консистенции как при сжатии, так и при растяжении выше 3-суточной прочности (~340 *кг/см²*), определяющей марку цемента. В отличие от глиноземистого цемента прочность ГГЦ сохраняется при 35—37° в течение одного года почти без изменения. Морозостойкость образцов пластичной консистенции состава 1 : 2 по весу высокая (до 250 циклов) и не зависит от величины линейного расширения (0,14—0,37%). Бетонные образцы выдерживают до 200 циклов испытаний. Добавка мылонафта, отрицательно сказывающаяся на прочности ГГЦ в раннем возрасте, не оказывает положительного влияния на морозостойкость. Расширение ГГЦ уменьшается при наличии в гипсовом камне ангидрита. ГГЦ не вызывает коррозии арматуры в возрасте до 5 лет. Е. Ш.

62356. Быстрое определение содержания SO_3 в цементах, основанное на реакции обмена с анионом смолы. Фунасака, Каванэ, Окуда (イオン交換樹脂によるセメント中無水硫酸の迅速定量法. 舟阪渡，河根誠，奥田茂），窯業協會誌， Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, **63,** № 712, 420—421 (япон.; рез. англ.)

Содержание сульфатов в цементе определяется при помощи анионообменной смолы амберлит JRA-400; SO^{3-} замещается на Cl^-, который титруется потенциометрически. Полученные результаты согласуются с результатами $BaSO_4$-метода. Для определения содержания SO_3 требуется всего 2—3 часа. П. З.

62357. Проблемы рекристаллизации глиноземистого цемента. Часть I. Брзакович (Problemai rekristalizacije aluminatnog — Lafarge cementa (deo 1). Brzaković Predrag), Tehnika, 1955, **10,** № 9, 1235—1240 (серб.)

Рекристаллизация объясняется самой природой гидратированных частей, их стремлением переходить из нестабильного состояния в стабильное. Это и может вызвать неприятные последствия. Изменение цвета бетона (из серого в темношоколадный цвет) есть следствие гидратации алюмоферрита, при котором происходит его разложение и осаждение Fe_2O_3, которая дает темную окраску. Кроме того, при гидратации алюмоферрита получаются октаэдрич. алюминаты, являющиеся центрами дальнейшей рекристаллизации нестабильных гексагональных алюминатов. А. С.

62358. Прочность портландцемента. Влияние различных добавок. Блумвик (Styrken hos portlandcement. Virkningen av ulike tilsetninger. Blomvik R.), Tekn. ukebl. 1956, **103,** № 1, 14 (норв.)

Исследована прочность образцов, изготовленных из цементного клинкера с 4% гипса, размолотого вместе с известью или известняком. Максим. прочность на растяжение показали образцы с добавкой 10% извести, через 3, 7 и 28 суток она составляла соответственно 124, 107 и 85% от прочности образцов на чистом цементе. Максим. величина прочности на сжатие была у образцов с одновременной добавкой 2,5% извести и 2,5% известняка и составляла через 3, 7 и 28 суток соответственно 112, 115 и 97% от прочности чистого цемента. Г. К.

62359. Быстротвердеющий портландцемент. Стрелков М., Данюшевский С., Сыркин Я., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 2, 20—23

Произ-во быстротвердеющего цемента (БТЦ) марки «200» — «300» может осуществляться на базе клинкера, содержащего (в %): C_3S 50—55, C_3A 2—5, C_4AF 17, при этом достаточной величиной уд. поверхности цемента является 3000 *см²/г*. В случае введения доменных гранулированных шлаков до 10% уд. поверхность должна составлять 4000 *см²/г*. БТЦ марки «300» — «400» должен содержать 6—8% C_3A и иметь уд. поверхность 4500—5000 *см²/г*. В. Г.

62360. Поверхностная прочность цементного камня и ее использование для характеристики морозоустойчивости. Бутт Ю. М., Колобов Е. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29,** № 3, 470—473

При определении прочности на сжатие образцов-кубов испытывается устойчивость всей структуры образца, поскольку напряжение нагрузки воспринимается всем объемом куба. Морозной же коррозии подвергаются в первую очередь углы, затем ребра и в целом — поверхностные слои всех граней на некоторую глубину. Ослабление прочности в этих поверхностных слоях распределяется на прочность всего образца, чем и объясняется относительно малая чувствительность оценки морозоустойчивости по изменению прочности при сжатии. Поэтому представляет интерес измерение прочности поверхностных слоев, или твердости, как метод определения морозоустойчивости. Авторами использовался метод, аналогичный методу определения твердости металлов. Объектами исследования являлись клинкерные минералы и цемент з-да «Комсомолец». Измерению поверхностной прочности подвергались немороженные образцы и образцы после 30 и 60 циклов

попеременного замораживания и оттаивания. Опыты показали, что при определении морозоустойчивости цементного камня метод поверхностной прочности оказался чувствительным методом, вскрывающим сущность температурно-водного расшатывания структуры, начинающегося с поверхности цементного камня. Определенная по данному методу морозоустойчивость цементов в условиях большого водонасыщения показала, что наиболее стойким из числа испытанных оказался белитовый цемент, наименее стойким — алюмоферритный. Поверхностная прочность или твердость цементного камня является новой точной характеристикой структуры микробетона. П. З.

62361. Зависимость контракции цемента от его минералогического состава. Бутт Ю. М., Колобов Е. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 468—470

Для установления сравнительной качеств. контракционной характеристики основных минералов клинкера было испытано 4 цемента лабор. изготовления, характеризовавшихся преобладанием какого-либо одного минерала в каждом из них, что приближало их по составу к одноминеральным цементам (алитовому, белитовому, алюминатному и алюмоферритному). Для сравнения испытывались цементы лабор. помола из клинкера цементных з-дов «Гигант» и «Комсомолец». Опыты показали, что минералы-плавни обнаруживают значительно бо́льший контракционный эффект, чем минералы-силикаты. При добавке гипса алюминатный цемент обнаружил сокращение объема в два с лишним раза больше, чем при добавке хлористого Са. Для получения плотного цементного камня с миним. микропористостью, вызываемой контракцией, при прочих равных условиях предпочтительно применение портландцемента с миним. содержанием плавней. П. З.

62362. Получение безалитового цемента и изучение его свойств. Будников П. П., Косырева З. С., Кузнецова И. П., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 155—161

Исследовалась возможность изготовления качеств. цемента из низкосортных бокситов, отличающихся повышенным содержанием кремнезема и окиси Fe. Опыты показали, что безалитовый цемент на основе низкосортных бокситов можно получить путем обжига сырьевой смеси, состоящей из мела, боксита и гипса, при т-рах более низких, чем это нужно для портландцемента. Оптимальная т-ра обжига безалитового цемента с добавкой гипса 1200°. Целесообразно введение в качестве минерализатора 30% гипса и 1% угля. Доказана возможность получения гидравлич. цемента, состоящего в основном из двухкальциевого силиката, однокальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, обладающего удовлетворительными вяжущими свойствами. П. З.

62363. Условия стабильного существования клинкерных соединений при температурах ниже спекания. Юнг В. Н., Воробьева М. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 137—143

Изучалось поведение клинкерных минералов и заводских клинкеров при т-рах ниже спекания. Все объекты выдерживались определенное время при 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°. Установлено, что трехкальциевый силикат, взятый в отдельности, не является устойчивым (стабильным) при т-ре ниже спекания, а при выдержке в пределах 800—1200° отщепляет свободную окись Са. При этих т-рах происходит также выделение свободной извести из имеющихся в клинкере алюмоферритов Са и трехкальциевого алюмината. В восстановительной среде железосодержащие минералы клинкера подвергаются разложению в более сильной степени. Исследования свойств клинкеров, подвергавшихся указанной термич. обработке, показало, что свободная известь, выделявшаяся при этом, не оказывает вредного влияния на равномерность изменения объема и прочность цемента в отличие от свободной извести, неусвоенной в зоне спекания. П. З.

62364. Об обжиге клинкера в длинных вращающихся печах при мокром способе производства. Кёберих (Über Klinkerbrennen in langen Naßöfen. Köberich F.), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9**, № 3, 89—97 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведенные наблюдения над работой 135-*м* вращающихся печей фирмы Смидт позволяют сделать следующие выводы. Значительно сокращен по времени процесс обжига клинкера: обезвоживание проводится за 90 мин.; р-ции в твердом состоянии протекают за 270 мин.; образование клинкера — за 12 мин.; охлаждение в холодильнике Фолакс — за 20 мин. Т-ра отходящих газов 120°, причем на всем протяжении зоны цепной завесы поддерживается равномерная т-ра (70—80°), возрастающая в зоне теплообменника до 120°. Наблюдается высокая степень улавливания пыли, вследствие чего не требуется спец. устройств типа электрофильтров. Получение мелкозернистого клинкера позволяет улучшить процесс его охлаждения на колосниках и понизить потери тепла обжигаемого материала. Производимый клинкер имеет небольшой об. вес, содержит $<1\%$ свободной извести при коэфф. насыщения кремнезема известью до 0,95. Е. Ш.

62365. Смеси цемента с латексом. Отт (Latex-Zement Mischungen. Ott), Strassen-und Tiefbau, 1956, **10**, № 1, 16 (нем.)

В цементном р-ре латекс образует тонкую каучуковую сетку. Каучук придает цементу недостающую ему эластичность, устойчивость против агрессивных влияний (в частности, морской воды) и огнестойкость. Содержание каучука в смеси цемента с латексом (СЦЛ) 15—25% (в пересчете на сухое в-во). СЦЛ с заполнителями в виде пробки, твердых сортов дерева или кремнезема схватывается в течение 1—2 час. и полностью отвердевает за 3—4 суток. СЦЛ нашла широкое применение при сооружении настила для палуб лайнера «Квин Мэри» и ряда военно-морских кораблей. Е. Ш.

62366. Изучение пуццолановых материалов как добавок к портландцементу (II). Нагаи, Оцука (セメント混合材と石灰との反應 セメント混合材の研究. 第 2 報. 永井彰一郎，大塚淳），窯業協會誌，Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 714, 523—527 (япон.; рез. англ.)

Обсуждаются результаты исследования по изучению р-ции между известью и различными кремнеземистыми материалами, вводимыми в цемент в качестве добавок. В опытах применялись три кремнеземистых добавки. Кол-во растворимого кремнезема, глинозема и железа в кремнеземистых добавках определялось по методу «Florentin» нагреванием исследуемого образца в р-ре HCl (к-та) ($d = 1{,}12$) при 20 или 50°. Кол-во свободной извести в затвердевших образцах, приготовленных на извести с добавкой кремнеземистых материалов, определялось фенолятным или глицериново-алкогольным методами (ASTM). Продукты гидратации вычислялись по данным анализов исходных материалов и определения свободной CaO. Для двух исследуемых добавок, содержание SiO_2 в которых составляло ~69—70%, в результате взаимодействия извести с кремнеземом был получен гидросиликат кальция $CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$. Для третьей добавки ($SiO_2$ ~94%) получены $CaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ или $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$. Часть I см. РЖХим, 1956, 55281. П. З.

62367. Результаты исследований по определению количества пыли на цементных заводах. Руланд (Bilanz einer Reihenuntersuchung der Staubemission von Zementwerken. Ruhland E.), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9**, № 3, 103—111 (нем.; рез. англ., франц.)

Описываются проведенные в ФРГ исследования по улавливанию пыли при произ-ве цемента на з-дах, работающих по мокрому и сухому способам, а также на з-дах с шахтными печами. Рекомендуется использование тканевых фильтров, обеспечивающих почти полное улавливание пыли. Опытное применение фильтров из искусств. ткани, установленных за теплогазообменниками (при т-рах>250°), пока не дало удовлетворительных результатов. Эффективными при мокром способе произ-ва являются электрофильтры (к. п. д. 97%), устанавливаемые за вращающимися печами, однако наблюдающиеся при их эксплуатации нарушения режима печи и неполадки в электрич. хозяйстве практически значительно снижают к. п. д. Приводятся данные о кол-ве пылеулавливающих устройств, установленных на цементных з-дах ФРГ в 1950 г. Е. Ш.

62368. Цементный завод в Ликсе. Янссенс (Das Zementwerk Lixhe. Janssens P. F.), Zement-Kalk-Gips, 1956, **9**, № 1, 9—14 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается цементный з-д, построенный в Бельгии, преимущественно с применением американского оборудования. З-д работает по мокрому способу с использованием в качестве сырья мела и глинистых сланцев. Е. Ш.

62369. Новейший австрийский цементный завод в г. Линце на Дунае. Кейт (Die jüngste Zementfabrik Österreichs in Linz a. d. Donau. Keith Joseph), Tonind.-Ztg, 1956, **80**, № 5—6, 78—80 (нем.)

Описание и технологич. схема работающего в Австрии з-да по произ-ву 100%-ной серной к-ты и портландцемента по методу Мюллера-Кюне из ангидрита, летучей золы (иногда добавляются также небольшие кол-ва железной руды и песка) и кокса. Тонкопремолотое, исходное сырье поступает в дозирующее устройство, а оттуда в большие силоса, где с помощью сжатого воздуха создается однородная сырая смесь. Обжиг производится во вращающейся печи длиной 70 *м*. Готовый цемент пневматически вдувается в пять цементных силосов, из которых производится загрузка мешков или непосредственно автомашин. Поскольку местный ангидрит имеет повышенное содержание MgO, то разработан процесс механич. сепарации молотого ангидрита, понижающий содержание в нем MgO. Е. Ш.

62370. Объединение производства строительных растворов на основе извести и цемента на одном заводе. Пек (Fischer Lime and Cement's new lime putty plant — a compact unit. Peck Roy Z.), Pit and Quarry, 1955, **48**, № 1, 263—266 (англ.)

62371. Цементные суспензии для заполнения каналов кабелей в предварительно напряженных изделиях. Цвёк, Зелинский (Emulsje cementowe do wypełniania przewodów kablowych. Cwiok Zdzisław, Zieliński Jerzy), Inż-ia i budown., 1955, **12**, № 10, 323—327, № 11, 354—356 (польск.)

Для обеспечения морозоустойчивости железобетонных конструкций рекомендуется применять для заполнения каналов кабелей суспензии с наименьшим выделением воды и быстрым схватыванием. Прочность кабельнобетонных мостовых конструкций зависит от подбора морозоустойчивой цементной суспензии, заполняющей кабельные каналы. Построена номограмма для определения степени морозоустойчивости суспензии. Е. С.

62372. Исследование резонансным методом структурных изменений бетона под влиянием температуры и влажности. Стольников В. В., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6. 995—998

Происходящие в бетоне под действием т-ры и влажности структурные изменения предлагается оценивать резонансным методом, т. е. частотой собственных колебаний испытуемых образцов. Увеличение частоты собственных колебаний при увлажнении бетонных образцов объясняется «набуханием» цементного камня и, в общем, уплотнением бетона, так как свободному увеличению объема цементного камня препятствует его неоднородность и связанная с этим различная скорость проникновения воды в отдельные участки цементного камня. Этот эффект может быть использован как новый метод для изучения явления самоуплотнения в бетонах и цементных р-рах, что имеет важное практич. значение применительно к проблеме водонепроницаемости и морозостойкости бетона. Очевидно, что образцы бетона, быстро увеличивающие частоту собственных колебаний при увлажнении, будут быстро самоуплотняться, и водонепроницаемость их будет резко возрастать со временем. Е. Ш.

62373. Методы испытания бетона с помощью ультразвука. Хюттер (Methoden zur Prüfung des Betons mit Hilfe von Ultraschall. Hütter A.), Bauplanung und Bautechnik, 1955, **9**, № 9, 385—389 (нем.)

Оценка прочности бетона (Б) испытанием контрольных образцов часто ненадежна, так как кубы и строительный Б уплотняются и твердеют при совершенно различных условиях. Испытание нескольких партий образцов также не учитывает имеющие место отклонения в свойствах отдельных замесов. Производить испытания выпиленных из тел Б образцов в большинстве случаев затруднительно, дорого, а при сильном армировании Б вообще невозможно. Испытание Б ударом шара просто, но результаты получаются не точные и дают только приблизительное представление о качестве Б и к тому же главным образом поверхностных слоев. В течение ряда лет во многих странах работают над развитием метода испытаний Б, который основан на применении ультразвука (УЗ). Достигнутые до сих пор результаты исследований показывают возможность определения с помощью этого метода динамич. модуля упругости бетона. Возможность получения надежных результатов прочности Б по данным модуля упругости не ясна. Излагаются теоретич. основы применения метода УЗ для определения прочности Б и других материалов и опытные данные. Рассматриваются вопросы об основах способа применения УЗ, об определении динамич. модуля упругости по частоте резонанса поперечных колебаний (сдвига) образца, об изучении дефектов в Б с помощью продольных колебаний испытуемого образца, об определении динамич. модуля упругости с помощью изменения длительности прохождения импульса УЗ. Из имеющихся в большом объеме результатов опытов по применению метода УЗ для испытания бетона можно сделать заключение, что простейшим методом для определения модуля упругости является резонансный метод, однако возможность его применения очень ограничена, потому что измерение может проводиться только на образцах правильной формы с наибольшей длиной 60 *см*. Для определения характеристич. показателей на строительстве этот метод не применим, но он может применяться с успехом для ряда исследований в лаборатории, при которых необходимо установить изменение свойств Б с течением времени при различных условиях хранения. Так как при этом большей частью определяются сравнительные прочности, отпадает трудность, которая вытекает из неясного еще соотношения между динамич. модулем упругости и прочностью. Для измерения УЗ используют незначительное число образцов, так как много измерений может проводиться на одном и том же образце, тем самым избегаются отклонения, неизбежные при изготовлении большого кол-ва одинаковых образцов. Существенно большее значение, чем резонансный метод, имеет импульсный метод и он может применяться также на стройках.

Но пока влияние отдельных компонентов Б на динамич. модуль полностью не выяснено, нельзя с достаточной точностью определять прочность Б по измерениям времени прохождения импульса УЗ через изделия. Однако уже сейчас этот метод может быть использован для получения сравнительных показателей прочности, при этом могут быть установлены небольшие трещины и дефекты в Б. П. З.

62374. **Беспесчаный бетон. Неренст, Варрис** (Sandfri beton. Nerenst Poul, Warris Birger), Ingeniфren, 1954, **63**, № 29, 615—616 (дат.)

Изложены преимущества применения бетона без песка, содержащего только заполнитель величиной 8—16 *мм*, для жилого строительства. К. Г.

62375. **Опыт применения «холодного» бетона. Ковнер Б. Д.,** Бетон и железобетон, 1956, № 2, 47—49

Описывается опыт применения «холодного» бетона для изготовления бутобетона марки 110 и железобетона марки 140 в условиях сурового климата Забайкалья. Величина добавки хлористого кальция при т-ре от —22° до —12° равнялась от 10 до 4% и хлористого натрия 5% от веса воды затворения. После 2–3 мин. сухого перемешивания в бетономешалке гравийно-песчаной смеси и цемента добавлялись водн. р-ры солей и смешение длилось еще 2—3 мин. Длительность транспортирования и укладки не превышает 30 мин. После уплотнения поверхностным вибратором бетон засыпали 10—15 *см* слоем снега и грунта для защиты от ветра и потери влаги; распалубка производилась через 7—10 суток. К концу первой декады прочность бетона составила 35—50% от марки и к 23 суткам 75—90%. Марка бетона была достигнута через 35—55 суток от момента укладки. Отрицательное влияние солей на арматуру не проявилось до 2-месячного возраста. Е. Ш.

62376. **Факторы, влияющие на прочность бетона, по данным шестилетних наблюдений. Уодделл** (Factors influencing the strength of concrete as revealed by a six-year record of concrete control. Waddell J. J.), J. Amer. Concrete Inst., 1953, **25**, № 4, 285—296 (англ.)

62377. **Освоение производства пластификатора бетона. Устинова М. Д.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 1, 21

Предложено произ-во порошкообразного водорастворимого препарата СНВ (смола нейтрализованная воздухововлекающая), получаемого омылением абиетиновой смолы. Этот препарат приготовлялся следующим образом: 1 вес. ч. абиетиновой смолы нейтрализовали 0,15 вес. ч. NaOH и добавляли 2—3 вес. ч. воды, размешивали до полной однородности, разливали в противни и термостатировали при 105—107°. Продукцию превращали в порошок. Добавка сотых долей процента от веса цемента резко повышает пластичность бетонной смеси, увеличивает морозостойкость и водонепроницаемость. В. Г.

62378. **Быстротвердеющий высокопрочный бетон. Попов** (Бързотвърдяващ се бетон с голяма якост. Попов Георги Ст.), Строителство, 1956, **3**, № 1, 26—27 (болг.)

62379. **Штукатурка и легкий бетон. Грахольм** (Puts och lättbetong. Granholm Hjalmar), Cement och Betong, 1955, **30**, № 3, 124—158 (швед.)

Для предупреждения отслаивания штукатурки от поверхности легкого бетона рекомендуется наносить ее тонким слоем. В толстом слое штукатурки легко возникают трещины, ведущие к ее разрушению. Гидрофобными покрытиями, напр. полисилоксанами (силиконами), уменьшают водопоглощение штукатурки и способствуют постоянству ее объема. В местностях с неблагоприятным климатом (напр., приморский) рекомендуется покрытие легкого бетона асбестоцементными плитами или керамикой. К. Г.

62380. **Ускорение твердения судостроительного бетона путем применения водопоглощающей опалубки и добавок. Ваганов А. И., Старицкий П. Г., Цыганкова Т. С.,** Тр. Центр. н.-и. ин-та реч. флота, 1956, № 32, 3—15

Бетон (Б) с добавкой 0,2% сульфитно-спиртовой барды (ССБ) и 2% $CaCl_2$ при твердении в водопоглощающей опалубке (ВО) из картона приобретает в трехсуточном возрасте прочность, равную 70% от 28-суточной. Применение ВО без добавок хотя и повышает прочность Б во всех возрастах на 28—32%, однако в трехсуточном возрасте не обеспечивает 70% прочности от марки Б. Применение ВО совместно с ССБ и $CaCl_2$ увеличивает сцепление Б с арматурой и повышает водонепроницаемость Б. Загружение Б в трехсуточном возрасте не оказывает вредного влияния на его конечную прочность. Г. К.

62381. **Обогрев заполнителей для приготовления бетонной смеси. Имиль А. И., Косицын Б. А.,** Трансп. стр-во, 1956, № 3, 14—16

Наименее эффективным является обогрев заполнителей глухими паровыми трубами в бункере. «Паровая игла» диам. 30 *мм* при давлении пара 2 *ати* за 2,5 часа обогревает штабель радиусом 75 *см*. Радиус действия «воздушной иглы» (горячий воздух) составляет в гравии 50 *см*, а в песке до 25 *см*. Обогревательная печь непрерывного действия, изготовленная на базе гравиемойки СССМ-022, доводит т-ру песка за 2 мин. до 33°. Наиболее эффективным с точки зрения продолжительности процесса является обогрев гравия и щебня горячей водой. Цикл прогрева длится 1—1,5 мин. Е. Ш.

62382. **Некоторые способы повышения водонепроницаемости бетона. Давидсон М. Г.,** Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1955, № 2, 5—10

Одним из способов повышения водонепроницаемости бетона является введение в бетонную смесь при затворении различного рода добавок. Поверхностноактивные добавки, вводимые в цементные бетоны и р-ры в весьма малых кол-вах, позволяют улучшить свойства бетона, изменяя его структуру в широких пределах. Совместное применение гидрофильных и гидрофобных добавок значительно повышает такие свойства цементных р-ров и бетонов, как водонепроницаемость и прочность. Оптимальные дозировки: 0,15% сульфатно-спиртовой барды и 0,02% абиетата Na. Применялись и добавки, состоящие из 0,05% абиетата Na и 0,075% хлористого Ca. Целесообразность применения указанных выше добавок проверена на строительстве железобетонных тонкостенных теплофикационных колодцев в Ленинграде и на Череповецком комбинате. П. З.

62383. **Изготовление плит-оболочек без пропаривания. Медведев В. М., Гордеев А. А.,** Гидротехн. стр-во, 1956, № 2, 15—18

Бетон плит-оболочек должен удовлетворять высоким требованиям в отношении прочности ($R_{сж}$ 200 *кг/см*^{2} и $R_{изг}$ 25 *кг/см*^{2} в возрасте одних суток), водонепроницаемости, морозостойкости и внешнего вида. Для получения указанной прочности в суточном возрасте обычно применяется метод пропаривания изделий. Предлагаемый способ изготовления железобетонных плит-оболочек и облицовочных плит без пропаривания бетона основан на использовании высокоактивных тонкомолотых цементов, добавке к ним оптимального кол-ва гипса, соответствующего содержанию в цементе трехкальциевого алюмината, снижении В/Ц при сохранении относительно умеренного расхода цемента на 1 *м*^{3} бетона (300—350 *кг*), а также на применении ускорителя твердения цементов $CaCl_2$. П. З.

62384. Стойкость против истирания гидротехнических бетонов. Ю н г В. Н., Б у т т Ю. М., Н е г и н с к и й М. С., Б а р б а к а д з е Е. О., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 147—154

Проведено изучение стойкости бетонов против истирания потоком воды со взвешенными частицами горных пород. Опыты показали, что введение в цементы гидравлич. и микронаполнительных добавок снижает сопротивляемость бетона истиранию. Увеличение тонкости помола цемента повышает стойкость против истирания изготовленных на нем бетонов. Для получения бетона, стойкого против истирания, существенную роль играет твердость зерен заполнителя. Рекомендуется употреблять в качестве крупного заполнителя для такого бетона гранитную щебенку или другие виды твердых пород, которые должны подвергаться предварительным испытаниям. Сопоставление истираемости бетонов состава 1 : 2 : 3 и р-ров состава 1 : 2,5, изготовленных на одном и том же цементе, показывает, что стойкость бетонов против истирания во все исследованные сроки в 3 раза больше, чем стойкость р-ров, а прочность в 1,3 раза. Повышение В/Ц уменьшает стойкость бетона против истирания. При увеличении В/Ц от 0,5 до 0,6 истираемость бетона увеличивается примерно в 1,4 раза. Добавка сульфитно-спиртовой барды снижает В/Ц и приводит поэтому к повышению стойкости бетона против истирания. П. З.

62385. Новый вид асбестоцементных труб для газопроводов. П а й е р, П а й е р о в а (Nové asbestocementové trouby pro rozvod plynu. P a y e r A., P a y e r o v a V.), Paliva, 1956, **36**, № 4, 118—124 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описывается технология изготовления асбестоцементных труб (Т), специально предназначаемых для устройства газопроводов. По своим физ.-мех. свойствам Т близки к Т, изготовляемым в Венгрии. Экспериментально установлено, что газопроницаемость и водопоглощение Т значительно уменьшаются при обработке Т углекислотой при нормальном давлении или давлении до 2 *ати*. Г. К.

62386. Полуавтоматический асфальтобетонный завод. К у р о в В. Г., Механиз. стр-ва, 1956, № 4, 23—25

62387. О гранулометрическом строении черных покрытий (Британские и шведские стандарты). Н е й м а н (Über den Kornaufbau der Schwarzdecken besteht eine weitgehende Übereinstimmung. Britische und schwedische Normen. N e u m a n n), Bitum. Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4**, № 4, 89—94 (нем.)

62388 К. Сырье для стекольного производства и приготовление шихты. Н о в о т н ы й (Surowce szklarskie i sporzudząnie zestawu. N o w o t n y W. Warszawa Wydawn. Budown. i Architek., 1954, 97 s., il., 3,50 zł) (польск.)

62389 К. Практикум по общей технологии силикатов. Х а н а н а ш в и л и, Г а м с а х у р д и а (სილიკატების ზოგადი ტექნოლოგიის ლაბორატორიული პრაქტიკუმი. ხ ა ნ ა ნ ა შ ვ ი ლ ი მ., გ ა მ ს ა ხ უ რ დ ი ა თ.), თბილისი, ტექნიკა და შრომა, 1955, 166 გვ., 3 მან. 65 კაპ. Тбилиси, «Техника да Шрома», 1955, 166 стр. илл. (груз.)

62390 К. Уменьшение напряжений в стеклянных изделиях. Н о в о т н ы й (Odprężanie wyrobów szklanych. Nowotny Wacław. Warszawa, «Budown. i Architektura», 1956, 42, 1 nlb. s., il., 1.50 zł) (польск.)

62391 К. Отжиг стекла. Ш и л л ь (Chlazení skla. S c h i l l F r a n t i š e k. Praha, SNTL, 1955, 141, [1] str., il., 10, 10, Kčs) (чеш)

62392 К. Технология цемента. А р е н д с, Ц е с л и н с к и й (Technologia cementu. Ahrends Irena, Cieśliński Walery. Warszawa, «Budown. i Architektura», 1956, 541, 1 nlb. s., il., 56, 50 zł) (польск.)

62393 К. Технология бетона и железобетона (Учебник для средних техн. школ). С и л и с т р а р и а н у (A beton és vasbeton technológiája. Tankönyv középfoku müszaki iskolák számára. S i l i s t r a r i a n u C o r n e l i u. Bukarest, Epitömüvészeti és Építészeti Alami könyvkiadó, 1955, 303 l., ill.) (венг.)

62394 К. Состав бетона. Т ё у л о в (Betong-proporsjonering. T h a u l e w S v e n. (Norsk cementforening). Johansen en Nielsen, 1955, 144 s., ill., 25.00 kr.) (норв.; рез. англ.)

62395 К. Технология высококачественных бетонов для фундаментных конструкций. П а в л и к, Б р е б е р а, Ш т о ч е к, В а ш и ч е к, Ф и л е м о н (Technológia vysokohodnotných betónov pre predpate konštrukcie. P a v l í k A., B r e b e r a A., Š t o č e k Z., V a š i č e k J., F i l e m o n I. Bratislava, SAV, 1954, 207, [41] s., 44 Kčs) (словац.; рез. русс., англ., нем., франц.)

62396 Д. О возможных реакциях, происходящих при плавке стекла. Ц и г л е р (Über die Gescheindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Z i e g l e r G. Diss. Technische Hochschule, Aachen, 1953), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1953, **95**, № 31, 1074 (нем.)

62397 Д. Исследование свойств литых высокоглиноземистых огнеупоров. М о х а н т и (An investigation of the characteristics of high alumina refractory castables. M o h a n t y G a j e n d r a N a t h. Doct. diss., Univ. Missouri, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 95—96 (англ.)

62398 П. Миканит и способ его получения. Ш е п а р д (Mica product and method of making the same. S h e p a r d R a n d a l l H.) [Continental-Diamond Fibre Co.]. Канад. пат. 510483, 1.03.55

Способ состоит в склеивании отдельных листов слюды нерастворимым в воде продуктом, получающимся при сплавлении силиката K или Na, в сочетании с борным стеклом. Описаны отдельные стадии процесса (пропитка, сушка, склейка и др.). Отношение силиката щел. металла к алюминату щел. металла в расплаве может составлять от 100 : 1 до 20 : 1. С. И.

62399 П. Миканит и способ его получения. П а р к и н с о н (Mica product and method of making the same. P a r k i n s o n A l f r e d E.) [Continental-Diamond Fibre Co.]. Канад. пат. 510482, 01.03.55

Описаны способы получения миканита, основанные на склеивании расщепленной слюды посредством не растворимого в воде расплава, состоящего из смеси силиката основного металла с алюминатом щел. металла (K или Na). С. И.

62400 П. Способ получения гелеобразующих органофильных глин. Х а у с е р (Verfahren zum Herstellen von gelbildenden organophilen Tonen. H a u s e r E r n s t A l f r e d.) [National Lead Co.]. Пат. ФРГ 929791, 4.07.55

Коллоидальные глины типа бентонита в воде разбухают и образуют гели. Для получения глин, способных разбухать в органич. жидкостях (ОЖ) и давать гели, пасты и высоковязкие жидкости, необходимо их обработать спец. органич. соединениями. Образующиеся соединения являются органофильными и легко разбухают в ОЖ. При этом внешняя поверхность частиц покрывается алкил- и арилрадикалами, которые связаны с глинами, благодаря ионному обмену посредством ониевых соединений (ОС). ОС является органич. соединением типа RXH_y. Элемент X находится в своей высшей валентности. 5-валентный X образует аммониевые, фосфониевые, арсониевые и стибониевые соедине-

ния, 4-валентный X—оксониевые, сульфониевые, селенониевые и станнониевые соединения, 3-валентный X--иодониевые соединения. Место водорода может замещать ониевый радикал. Преимущественно применяется радикал с прямой цепью и линейным протяжением 15 А, содержащий 10 и более атомов углерода. ОС вступает в р-цию основного обмена с глиной, причем неорганич. катион глины замещается органич. катионом ОС. Максимум набухания (до 88 *мл*) органофильных глин в ОЖ (напр., нитробензоле) происходит при обработке 100 *г* глины 100 *мэкв* ОС. С увеличением кол-ва атомов углерода в цепи набухание возрастает. Перед обработкой глин ОС желательно очистить их от загрязнений. Для изготовления гелей, паст и высоковязких жидкостей применяют бентонит, монтмориллонит, гекторит, нонтронит. В качестве ОС могут быть применены почти все представители этого класса соединений. Приведено 8 примеров образования органофильных глин. В одном примере полученные пасты додециламмонийбентонита (I) в трикрезилфосфате имели т. воспл. 250° и не теряли жидкую фазу до 400°. Материал может быть применен как смазочное в-во при высокой т-ре и как уплотняющая масса в зажигательных устройствах, так как не пробивается при напряжении 31 000 *в*. В более разб. виде I может применяться как гидравлич. жидкость, ибо в интервале от 40° до 350° имеет плоскую кривую вязкости. Б. В.

62401 П. Многослойное листовое стекло. Кюл (Multi-layer glass sheet. Kuehl Georg Walter). Пат. США 2710274, 27.06.55

Между двумя листами стекла закладывается промежуточный слой твердого органич. в-ва, становящегося непрозрачным при нагревании до определенной т-ры. Этот промежуточный слой содержит жидкую составную часть, которая после полимеризации образует оптически гомог. прозрачную адсорбционную пленку. При повышенной т-ре пленка становится оптически неоднородной и непрозрачной. Герметически закрытый между двумя листами стекла промежуточный слой сохраняется неизменным без испарения адсорбционной пленки. С. И.

62402 П. Приспособление для гнутья листового стекла. Парр (Glass bending fixture. Rugg Ormund E.) [Ford Motor Co.]. Пат. США 2720729, 18.10.55

Приспособления для гнутья листового стекла (напр., автомобильного) состоит из металлич. рамы с укрепленным на ней металлич. листом, который покрыт листом пористого шамота. С. И.

62403 П. Гомогенизация оптического стекла путем его непрерывного перемешивания. Кливленд, Де-Во (Perfectionnements relatifs à la production de masses de verre relativement importantes à partir d'un courant de verre fondu d'une manière continue. Cleveland Robert C., DeVoe Charles F.) [Corning Glass Works]. Франц. пат. 1097367, 5.06.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 6, 325—326 (франц.)]

Патентуется получение заготовок прецизионного оптич. стекла весом 9—45 *кг*, свободного от свили и имеющего очень малые допуски показателя преломления (по всей массе стекла в пределах $\pm 3 \cdot 10^{-5}$). Это достигается путем 2-кратного перемешивания стекломассы, поступающей в отдельную камеру из варочного бассейна. Приведена схема аппаратуры для перемешивания стекломассы. С. И.

62404 П. Флинтглас (Verre flint) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen]. Франц. пат. 1093936, 10.05.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 5, 269—270 (франц.)]

Оптический бесцветный флинт, обладающий малым показателем преломления и большой дисперсией, состоит в основном из метафосфата Mg, метафосфата или пирофосфата Na и из одного или нескольких титанатов щелочей. Примерные составы (в вес. %): 1) $Mg(PO_3)_2$ 54, Na_2CO_3 43,3, TiO_2 2,7, $n_D = 1{,}5237$, $\nu = 54{,}5$, $\theta = 561$; 2) $NaPO_3$ 45,5, $Na_4P_2O_7$ 40,9, Na_3AlF_6 4,5, TiO_2 9,1, $n_D = 1{,}5472$, $\nu = 38{,}3$, $\theta = 597$. С. И.

62405 П. Производство безосколочного стекла (Procédé de fabrication de verre de sécurité) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1095476, 3.06.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 5, 274 (франц.)]

Между двумя листами стекла закреплен по всему периметру посредством зажимов лист термопластичного материала. Собранный таким образом пакет нагревается под вакуумом, а затем подвергается давлению сжатым воздухом. При этом устраняется необходимость в применении резиновых мешков, благодаря чему чрезвычайно упрощается процесс произ-ва без ухудшения качества продукции. С. И.

62406 П. Способ получения бесцветного стекла методом электроплавки. Лон (Verfahren zum Erschmelzen von farblosem Glas. Long Bernard) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. ФРГ 928320, 31.05.55

Способ предотвращения окрашивания натриево-кальциевых стекол обычного состава вследствие их загрязнения от электродов при электроплавке, отличается тем, что к шихте добавляется перед плавкой ZnO или CdO в кол-ве, достаточном для устранения окрашивающего действия материала электродов, в особенности С. ZnO вводится в кол-ве $<5\%$; кроме того, в стекольную шихту вводятся окислители в виде нитратов, As или Sb_2O_3. С. И.

62407 П. Способ декорирования стекла, мрамора, металла и т. п. материалов путем частичного покрытия их поверхности перед пескоструйной обработкой. Орт, Шпрок (Verfahren zum Verzieren von Glas, Marmor, Metall usw. durch teilweises Abdecken der Oberfläche vor dem Behandeln mit dem Sandstrahl. Orth Philipp, Sprock Gottfried) [Chemische Werke Hüls A.-G.], Пат. ФРГ 926625 21.04.55

На поверхность стекла, мрамора или металла наносится посредством распылителя или кисти слой непигментированного бутадиеново-стирольного латекса, содержащего $\geqslant 50\%$ стирола; этот слой образует прочно пристающую к поверхности клеевую пленку. На 1-й слой наносится 2-я пленка латекса, пигментированного TiO_2 или литопоном. После высыхания из пленок вырезают буквы или фигуры, затем производится пескоструйная обработка открытых мест. Этот покровный слой, в отличие от ранее применявшихся, не обладает хрупкостью и отличается влагостойкостью. С. И.

62408 П. Стекловолокнистый материал и способ его получения. Бифелд, Лайдик (Glass fiber product and method of making same. Biefeld Lawrence P., Lydic William Kenneth) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США, 2723215, 8.11.55

Предложен способ нанесения на стекловолокно замасливателя, состоящего в основном из минер. воска и содержащего до 5 вес.% кремнийорганич. соединений из группы силанов и силоксанов и полиэтилена в кол-ве 1 вес. ч. на 3—5 вес. ч. минер. воска. С. И.

62409 П. Метод выщелачивания стеклянного волокна. Паркер, Нордберг (Method of leaching and felting glass fiber. Parker Leon, Nordberg Robert C.) [H. I. Thompson Fiber Glass Co.]. Пат. США, 2718461, 20.09.55

В целях выщелачивания содержащего кремнезем стеклянного волокна (СВ) для его превращения в кварцевое волокно помещают слой СВ в сосуд, через кото

рый протекает водн. р-р к-ты. Т-ра входящего в сосуд р-ра должна быть ниже т-ры р-ра, вытекающего из сосуда, а последняя, в свою очередь, должна быть ниже т-ры кипения водн. р-ра к-ты. С. И.

62410 П. Способ и аппаратура для получения тонкого стеклянного волокна. Сталиго (Method and apparatus for producing fine glass fibers. Stalego Charles J.) [Fiberglas Canada Ltd]. Канад. пат. 512923, 17.05.55

Способ получения тонкого стеклянного волокна заключается в том, что смесь горючих газов, нагретая до высокой т-ры, направляется с большой скоростью на стеклянные волокна, вытягиваемые навстречу газовому потоку. При этом волокна, нагретые до т-ры, близкой к точке размягчения стекла, еще больше утончаются. С. И.

62411 П. Способ и аппаратура для получения минеральной и шлаковой ваты. Смаут (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Mineral-und Schlackenwolle. Smout Willem Cornelis Petrus). Пат. ФРГ 936853, 29.12.55

Качество минер. и шлаковой ваты определяется в основном длиной волокна и содержанием в нем корольков. Предлагается способ получения минер. или шлаковой ваты, в особенности из доменных шлаков, отличающийся тем, что поток раздувающего воздуха направляется с двух сторон вниз, почти параллельно отвесно падающей струе расплавленного шлака. При этом длина зоны действия воздушного потока в несколько раз (от 2 до 12) превышает толщину шлаковой струи. Другими патентными ф-лами предусматривается: подача раздувающего воздуха в тангенциальном направлении; подача воздуха под давлением до 5 *ат*; изменение размеров щели, из которой подается воздух и др. С. И.

62412 П. Теплоизоляционные плиты. Бехтель (Formlinge für Kälte-und Wärmeisolierzwecke. Bechtel Valentin). Пат. ФРГ 928515, 2.06.55

Патентуется способ изготовления и применение плит для теплоизоляции, в которых основным теплоизолирующим материалом является шлаковое волокно. Шлаковая вата путем перемешивания измельчается так, чтобы длина волокна составляла несколько *мм*, и смешивается с пенообразующими и жаростойкими материалами и водой до получения густой массы, из которой под небольшим давлением формуются брикеты; так, на 20 *кг* шлаковой ваты берется 30 *кг* растворимого стекла, 10 *кг* мела, 0,5 *кг* пенообразующего в-ва и 2 *кг* воды. Эти брикеты затем подвергаются сушке при 220—260°. Формовка может производиться в форме из жести, которые на получающихся после сушки плитах играют роль защитных кожухов. В. К.

62413 П. Способ спайки металлических и стеклянных деталей, в особенности, для электрических разрядных или вакуумных трубок (Procédé d'assemblage par fusion de pièces de métal et de pièces de verre, notamment pour tubes de décharge électrique ou tubes à vide analogues et ensembles obtenus par ledit procédé) [Siemens et Halske A.-G.]. Франц. пат. 1097773, 11.07.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 6, 326 (франц.)]

Между спаиваемыми деталями, из которых одна стеклянная, а другая металлич., вносится промежуточный слой Ag или другого благородного металла, накладываемого (со стороны поверхности металлич. детали) на слой расплавленного металла (Ni, Fe и др.). После расплавления последнего на него наносят благородный металл (в виде пудры или пасты), который расплавляют в атмосфере H_2 при 1000—1500°. К расплавленному благородному металлу припаивают стекло обычным способом. Я. М.

62414 П. Метод и приспособления для сушки необожженных керамических изделий и образцов. Фальке, Даллендёрфер (Verfahren und Vorrichtung zur Trocknung ungebrannter keramischer Körper und Formstücke. Falke Fritz, Dallendörfer Roland). Пат. ГДР 7850, 9.08.54

Патентуется метод сушки керамич. изделий под действием постоянного или переменного тока промышленной частоты. Процесс сушки осуществляется по строго установленному режиму, регламентируемому изменением величины тока и напряжения. Для осуществления этого метода сушки требуется: плоские или плоскоскрученные электроды из Pb или из проволоки, прижимаемые к торцевым сторонам высушиваемого изделия посредством весовой нагрузки; слоя сухого или увлажненного водой тонкого графитового или металлич. порошка, применяемого для снижения сопротивления воздушной прослойки между электродом и изделием. Кроме того, патентуются: метод дополнительного воздействия на поверхность изделия ИК-излучения; метод, при котором изделия и образцы находятся одновременно или время от времени в поле ВЧ-конденсатора, питающегося от коротковолнового или УКВ-генератора, или в поле где наслаивается постоянный или низкочастотный переменный ток на ВЧ-ток; метод электрич. процесса сушки в закрытом пространстве при равномерном регулировании т-ры, давления и влажности воздуха и его обмене. Г. М.

62415 П. Составы феррошпинелей. Харви (Ferrospinel compositions. Harvey R. L.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2723239, 8.11.55

Добавка небольших кол-в Co_3O_4 к исходной смеси магний-цинк-никелевых феррошпинелей (ферритов) позволяет получать магнитные материалы с малыми электрич. потерями и достаточно высокой магнитной проницаемостью. Такие материалы могут применяться в ВЧ-технике (при частотах 0,5 *Мгц* и более). Приведена зависимость Q (отношение кажущегося реактивного сопротивления к кажущемуся активному сопротивлению в реактивном устройстве) от содержания Co_3O_4 для образцов никель-цинк-магниевых ферритов. Показано изменение величины Q, вызванное добавкой 0,1% Co_3O_4 к никель-цинк-магниевым феррошпинелям различного состава. Даже небольшие добавки Co_3O_4 улучшают Q, снижают электрич. потери и мало изменяют начальную магнитную проницаемость. К смеси исходных окислов, молярное соотношение которых составляет 0,18 NiO : 0,41 ZnO : 0,41MgO : 0,86 Fe_2O_3, добавляется ~0,1 вес. % Co_3O_4. После перемешивания смесь обжигается при 900° в течение часа, затем измельчается мокрым помолом, пластифицируется введением 4%-ной водн. эмульсии парафина, прессуется в изделия требуемой формы, обжигается при 1050° в течение 3 час. в атмосфере, не содержащей восстановителей, и медленно охлаждается. В массу могут вводиться различные связующие добавки, формование может осуществляться любыми способами, а термообработка может проводиться в широком интервале т-р от 900 до 1400°. Испытания образцов тороидальной формы (наружный диам. 26 *мм*, внутренний диам. 22 *мм*, высота 2 *мм*) при частоте 1 *Мгц* показали, что некоторые составы ферритов, имеющие $Q = 170$ и $\mu_0 = 140$, изменяют эти характеристики при добавке 0,1 вес.% Co_3O_4 до значений: $Q = 340$ и $\mu_0 = 104$. Приведены данные, характеризующие влияние добавок Co_3O_4 на величины Q и μ_0. для нескольких составов ферритов. Патентуемые материалы состоят из продуктов р-ции, образующихся при термообработке смесей NiO, ZnO, MgO, Fe_2O_3 с добавками Co_3O_4 от 0,01 до 0,16 вес.%. Составы ферритов (в молях): NiO 0,05—9, ZnO 0,15—0,7, MgO 0—0,5, Fe_2O_3 0,8—1. Термообработка в атмосфере, не содержащей

восстановителей, при 900—1400° продолжительностью ⩾1 часа. А. Б.

62416 П. Новый пьезоэлектрический керамический материал и способ его приготовления. Клеман (New piezo-electric ceramic material and process for making it. Clement René) [Compagnie Generale de Telegraphie Sans Fil.]. Пат. США 2721182, 18.10.55

Пьезоэлектрический материал на основе титаната Ba, содержащий титанаты Sr и Pb. В качестве флюса используется GeO_2, взятый в кол-ве 0,1 — 10 мол.% (лучше 1—4 мол.%). Хим. состав материала (в мол. %): TiO_2 50—22,5, BaO 49,9—22,5, SrO 0—35, PbO 0—10, GeO_2 0,1—10. Лучшие результаты получаются при соотношении компонентов (в мол. %): TiO_2 45—49, BaO 33—29, SrO 15—19, PbO 1,0—3,5, GeO_2 1,5—2,5. Для получения материала 20,6 вес. ч. TiO_2 и 50,8 вес. ч. $BaCO_3$ прокаливают при 1300° и затем смешивают в шаровой мельнице с 10,3 вес. ч. TiO_2, 25,4 вес. ч. $BaCO_3$, 1,8 вес. ч. PbO и 1,8 вес. ч. GeO_2. К порошку прибавляют органич. связку (церезин), и из полученной пасты формуют или прессуют изделия, которые затем вместе с формами обжигают при 1200—1450° (1250°) в течение 1 часа. Зависимость диэлектрич. коэфф. *e* от т-ры для образца с таким составом представляет собой кривую с резко выраженным максимумом при 120° ($e = 6000$); при 20° $e = 1100$, при 1000 *кгц* tgδ∼1% при 20° и 0,5% при 120°. Л. Х.

62417 П. Соединение металла с керамикой. Хосмер (Ceramic to metal bonding. Hosmer Douglas W.) [Raytheon Manufacturing Co.]. Пат. США 2722496, 1.11.55

Предлагается способ вакуумно-плотного соединения металлич. деталей (МД) с керамич. деталями (КД) из окиси Al, заключающийся в том, что на КД наносится слой тонкоизмельченного Mo (СТМ). КД вместе с нанесенным СТМ нагревается до 1600—1650°, чтобы закрепить СТМ на КД; затем на СТМ наносится слой тонкоизмельченного Ni (СТН) и КД повторно нагревается до 1000°, чтобы произошло соединение СТМ с СТН. МД припаиваются припоем к СТН, нанесенному на КД. С. Т.

62418 П. Метод соединения керамических деталей с деталями из окисляющихся металлов. Тумб (Verfahren zur Verbindung von keramischen Teilen mit Teilen aus oxydierbaren Metallen. Thumb Gunther) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 925519, 24.03.55

Метод соединения керамич. деталей с деталями из окисляющихся металлов (напр., меди) путем припаивания их с помощью низкоплавких глазурей, в частности содержащих Pb, отличается тем, что припаивание с помощью глазури производится в восстановительной, а последующий обжиг в окислительной средах. Г. М.

62419 П. Спекшиеся материалы. Удремон, Рюдигер (Sinterwerkstoffe. Houdremont Eduard, Rüdiger Otto) [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Пат. ФРГ 935240, 17.11.55

Спекшиеся материалы, из которых могут быть изготовлены детали, стойкие при высоких т-рах к хим. и механич. воздействиям, а особенно к действию газов, содержащих соединения V, могут быть изготовлены из окислов, особенно Al_2O_3, с добавкой 15—20% металлич. Cr (или Cr + Fe) и 2—30% (преимущественно 10—15%) V_2O_3. С. Г.

62420 П. Магнитный материал и способы его приготовления. Леверенз, Хедьи (Magnetisches Material und Verfahren zu seiner Herstellung. Leverenz Humboldt Walter, Hegyi Imre Joseph) [Radio Corp. America]. Пат. ФРГ 936854, 22.12.55

Предлагаются магнитные материалы, обладающие высокой магнитной проницаемостью и малыми потерями. Кроме того, в интервале рабочих т-р они могут иметь необходимые значения магнитострикции и стабильности. Они также могут иметь улучшенный модуль упругости и подходящее значение уд. электрич. сопротивления. Магнитные материалы такого типа могут быть получены нагреванием смеси окислов металлов или смеси соединений, из которых образуются окислы металлов, взятых в следующем соотношении: 30—70 мол.% Fe_2O_3, 0,2—20 мол.% BeO; остальное кол-во составляют один или несколько окислов Mn, Zn, Mg, Ni, Cd или Cu. Вместо окислов металлов могут быть взяты их гидраты, ацетаты, карбонаты и др. Графич. показано изменение величины μ *Q* в Ni-Zn-ферритах, вызванное добавкой BeO. Способ приготовления: прессуют изделие из тонкомолотой смеси Fe_2O_3 с другими окислами, подвергают термообработке при 900—1500° в течение времени от 1 мин. до 5 час. в окислительной атмосфере, затем охлаждают. Изделия больших размеров требуют более длительной термообработки. Оптимальное время и т-ра обжига зависят от состава синтезируемого материала и взятых исходных в-в. При прессовании может применяться давл. от 144 до 1440 *кГ/см*², однако следует учитывать, что по мере уменьшения давления прессования необходимо увеличивать время, а иногда и т-ру обжига изделий. Добавки различных кол-в BeO к смесям, состоящим из: ZnO, MnO_2 и Fe_2O_3; ZnO, NiO и Fe_2O_3; ZnO, MgO, Fe_2O_3; ZnO, CuO и Fe_2O_3; CdO, CaO и Fe_2O_3; CdO, MnO_2 и Fe_2O_3; ZnO, CdO, MnO_2 и Fe_2O_3 позволяют изменять величину μ *Q* в желаемую сторону и повышать т-ру Кюри. Добавки CaO, BeO, TiO_2, ZrO_2 снижают μ и μ*Q*, а добавки ThO_2, Al_2O_3, SiO_2, SnO, B_2O_3 и Cr_2O_3 несколько снижают эффективную проницаемость и незначительно улучшают μ*Q*. Приводятся значения магнитострикции для 3 составов Mn-Zn и для 11 составов Ni-Zn ферритов. Патентуются магнитные материалы, полученные обжигом, по крайней мере, при 900°, смеси окислов металлов или соединений, превращающихся при нагревании в окислы металлов, взятых в следующем соотношении: 30—70 мол.%. Fe_2O_3, 0,2—20 мол.% BeO, остальное кол-во — один или несколько окислов Mn, Zn, Mg, Ni, Cd или Cu. Магнитные материалы содержат 3—15 мол.% BeO, ∼50 мол.%, Fe_2O_3, ∼22,5 мол.% ZnO, ∼15 мол. %, NiO и ∼12,5 мол. % BeO. А. Б.

62421 П. Способ производства огнеупорного основного кирпича. Смутный, Старонь (Způsob výroby žárovzdorných zasaditých cihel. Smutný Zigmund, Staroň Jozef). Чехосл. пат. 83909, 1.05.55

Обожженный магнезит, содержащий >4% CaO, считается непригодным для произ-ва магнезитового кирпича. Рекомендуется использование магнезито-доломитовых (МД) пород с содержанием 4—15% CaO для произ-ва высокоогнеупоров. Часть обожженного намертво МД клинкера размалывают до размеров зерен <0,2 *мм*, другую часть—до <0,8 *мм*; смешивают в бегунах 200 *кг* первой с 125 *кг* второй, добавляют 10 *кг* $KHSO_4$ (или $NaHSO_4$) и воды из расчета влажности смеси 7,7%. Массу подвергают вылеживанию в течение 24—48 час. при 20°. Вылежавшуюся массу вновь переносят в бегуны, куда добавляют 25 *кг* мелкого хромита (размер зерен <0,5 *мм*), содержащего 38—46% Cr_2O_3 (отходы от произ-ва хромомагнезита) и 150 *кг* стандартного молотого магнезитового порошка (с содержанием CaO⩽3%), с зерном 0,8—3 *мм*. После перемешивания массы ее влажность равна 5%. После вылеживания в течение 6 час. готовую массу прессуют в формах, сушат и обжигают как обычные магнезитовые высокоогнеупоры; можно также использовать кирпич без обжига. Для борьбы с вредным влиянием гидратации

свободного CaO вместо $KHSO_4$ (или $NaHSO_4$) можно добавлять $MgCl_2$, $MgSO_4$, HCl, H_2SO_4, NH_4Cl и т. п., из расчета 1,5—2% от веса готовых изделий. С. Г.

62422 П. Способ производства огнеупорных материалов. Митра (Způsob výroby žárovzdorných hmot. Mitra Himansu Kumar). Чехосл. пат. 83127, 3.01.55

Рекомендуется способ произ-ва высокоогнеупоров из хромовых руд, содержащих много SiO_2, напр. (в вес. %): SiO_2 31,5, Al_2O_3 8, FeO 18,4, CaO 0,3, Cr_2O_3 32,58, MgO 6, щелочи 0,3; п. п. п. 2,4; огнеупорность руд $<1540°$; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кГ/см*^{2} (ТНД) равна 1515°, т-ра конца деформации 1520°. Руду размалывают до зерен $<4,7$ *мм*, добавляют к ней молотый сырой или обожженный магнезит с зерном $<0,83$ *мм*, из расчета образования в смеси из примесей руды $2MgO \cdot SiO_2$ и $MgO \cdot Al_2O_3$ (на 1 вес. ч. хромовой руды 0,75 — 2 ч. магнезита), смешивают и совместно обжигают во вращающихся, шахтных или других печах при 1580—1690°; для снижения т-ры обжига можно добавлять до 1,5% B_2O_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl и других солей. Обожженный материал дробят, размалывают, смешивают с органич. добавками и прессуют безобжиговые высокоогнеупорные изделия с огнеупорностью $>1785°$; ТНД$\sim$1700°. С. Г.

62423 П. Способ изготовления огнеупорного материала из плавленой окиси магния. Ланзер, Скалла (Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Materials auf der Grundlage von geschmolzener Magnesia. Lanser Paul, Skalla Norbert) [Österreichisch-Amerikanische Magnesit A.-G.]. Пат. ФРГ 923834, 21.02.55 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 4, 133 (нем.)]

В добавление к методу получения огнеупорного материала из плавленой окиси магния и хромистой руды (РЖХим, 1955, 12295) указывается, что соотношение CaO и SiO_2 в огнеупоре должно примерно соответствовать таковому в бисиликате кальция. Сплавленный материал отделяется от несплавившейся корки и подвергается дроблению и помолу. Шихта для плавки содержит, кроме спекшейся окиси магния, также $\geqslant 15\%$, но $\leqslant 30\%$ Cr_2O_3 в виде хромистой руды. А. П.

62424 П. Огнеупорные материалы на основе борида циркония. Николсон (Refractory bodies and compositions and methods for making the same. Nicholson Kenneth C.). Канад. пат. 513866, 21.06.55

Огнеупор состоит из Zr, B и Ca. Основная фаза — борид Zr; в качестве связки применяют цирконат Ca, напр. 75% борида Zr и 25% цирконата Ca. Один из вариантов способа изготовления изделий: смешивают (в вес. ч.) борида Ca 25, ZrO_2 70, C 5—10, формуют изделия из смеси и обжигают их при т-ре $\sim$2000° в нейтр. среде. В. З.

62425 П. Плавленый огнеупорный материал. Магри (Žárovzdorná hmota odlévaná za horka. Magri Joseph Ralph). Чехосл. пат. 83126, 3.01.55

Плавленый шпинельный огнеупор состоит в основном из Cr_2O_3, Al_2O_3, FeO, периклаза (MgO) и частично форстерита и отличается тем, что FeO входит в твердый р-р с периклазом; содержание последнего $>15\%$. Плавленый огнеупор должен содержать (в вес.%): Cr_2O_3 12—40, Al_2O_3 5—25, MgO 25—78 и FeO 5—25, $SiO_2 < 8$, $CaO < 10$. Сырьем для плавки являются хромитовые руды с низким содержанием Cr_2O_3 и высоким содержанием FeO с добавкой обычного обожженного магнезита с низким содержанием CaO. Использование доломитизированных магнезитов не допускается. Отношение CaO : MgO должно быть $<1:6$. Плавка производится в обычных дуговых печах с графитовыми электродами в восстановительных условиях. Отлитые изделия охлаждаются в засыпке или отжигаются в печах. Отходы в виде блоков с трещинами или другими видами брака используются после помола для формовки высокоогнеупорных изделий керамич. способом. С. Г.

62426 П. Метод плавления огнеупорного материала (Melting refractory material.) [Rem-Cru Titanium Inc.]. Австрал. пат. 164245, 4.08.55

Для предотвращения взаимодействия расплавляемого материала с тиглем рекомендуется тигель покрывать изнутри слоем из расплавляемого материала, а процесс плавления вести, регулируя т-ру и скорость теплоотвода от стенок тигля таким образом, чтобы расплав был жидким, а слой расплавляемого материала у стенок тигля оставался твердым. С. Т.

62427 П. Способ изготовления высокоогнеупорных изделий из непластичных керамических масс (Verfahren zur Herstellung von Formlingen unter Verwendung von an sich unplastischen keramischen Stoffen, insbesondere zur Herstellung hochfeuerfester Körper.) [Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke A.-G.]. Швейц. пат. 303969, 1.03.55 [Keram. Z., 1956, **8**, № 2, 78 (нем.)]

Метод формирования изделий из непластичных материалов (преимущественно корунда) с добавками до 1% MgO, ThO_2, Cr_2O_3, BeO и др. отличается тем, что из частиц порошка Al_2O_3 приготовляется с добавлением жидкости тиксотропная масса (ТМ), которая смешивается с остальным Al_2O_3 и помещается в форму. Форма с ТМ подвергается вибрации, вследствие чего ТМ разжижается и заполняет форму. После прекращения вибрации ТМ затвердевает, и изделие можно освободить от формы. Для улучшения качества изделий в ТМ можно добавлять до 15% плавней, и часть Al_2O_3 вводить в виде корунда с относительно крупными зернами. С. Т.

62428 П. Способ изготовления высокоогнеупорных изделий и масс из титанового шлака. Альберт (Verfahren zur Herstellung von hochfeuerfesten Steinen und Massen aus Titanschlacke. Albert Karl). Пат. ФРГ 933378, 22.09.55

Способ, запатентованный ранее, рекомендовал применение следующего зернового состава молотых шлаков (в вес.%): зерен 3—6 *мм* 20—40, 3—0 *мм* 20—50, в том числе муки ($\leqslant 5\%$ зерен $>0,2$ *мм*) 20—40. В настоящем патенте рекомендуется заменить часть ($\sim$50%) крупной и мелкой фракции титанового шлака теми же фракциями высокоглиноземистых шлаков, получаемых при электрометаллургич. процессах выплавки V, Cr, Mo, Wo, Mn или боем зинтеркорунда и других высокоглиноземистых изделий. Смесь увлажняют водой и 4—7 вес.% жидкого стекла (уд. в. 1,35), формуют изделия и сушат их при т-рах до 200°, после чего изделия становятся весьма прочными, термостойкими и могут быть с успехом использованы для футеровки зон спекания вращающихся и шахтных печей цементной и известковой пром-сти и газогенераторов. С. Г.

62429 П. Формование изделий из порошков тугоплавких металлов (Manufacture of shaped bodies of refractory metals) [Murex, Ltd]. Англ. пат. 694203, 15.07.53

Из тонкодисперсных порошков тугоплавких металлов, напр. Mo или W, готовят слегка подкисленный шликер, который заливают в пористую форму, выдерживают, затем извлекают отливку, дополнительно сушат, после чего спекают. Подготовка порошков осуществляется в несколько приемов: вначале применяют относительно конц. к-ту, а затем последовательно повторяют отмывку более слабыми р-рами. Можно, напр., использовать р-р HCl, вначале 10%, затем 5, 2,5 и 1%-ный. В. З.

62430 П. Производство блоков относительно больших размеров из чистого кремнезема или других огнеупорных окислов. Больe-Марконнe (Process or the production of bodies of relatively large

size from pure silica and other highly refractory oxides. Beaulieu Marconnay A. O. F., von). Англ. пат. 719393, 1.12.54

Предложена схема произ-ва блоков из плавленого SiO_2 или других огнеупорных окислов. Кристаллич. SiO_2 (или др. окислы) в виде зерен поступают в вертикальный канал с поперечным сечением, как у изделий. Двигаясь по каналу, зерна расплавляются, превращаются в пластич. материал, который принимает форму канала. Источник тепла для зоны плавления может быть расположен снаружи (электрич. дуга) или внутри канала. Наиболее пригоден нагреватель в виде электрич. сопротивления. Скорость продвижения материала должна быть малой, чтобы материал мог расплавляться до того, как он придет в контакт с нагревателем. Выход из канала оформляется мундштуком, через который материал проходит, находясь еще в пластич. состоянии. Во избежание образования пузырей исходный материал лучше предварительно подогреть в той же или в отдельной печи до 1000°. Нижний конец канала может быть загнут горизонтально. По выходе из мундштука материал может быть прокатан или спрессован до распиловки на куски. Для упрочнения блоки можно отжигать, подвергать механич. обработке или глазуровать. Н. С.

62431 П. Огнеупорные набивные массы и изделия. Дутрелу (Feuerfeste Auskleidungsmassen und Steine. Doutreloux Henri) [Compagnie Générale des Conduites d'Eau Soc. An.]. Пат. ФРГ 923357, 10.02.55

Огнеупорные набивные массы или изделия изготовляют из смеси (в мол. в.): C 1,0, SiO_2 1,4—1,7, Al_2O_3 0,07—0,11, Fe_2O_3 0,007—0,025, CaO 0,003—0,012, MgO 0,0010—0,0035. Материалы дробят до величины зерен 0—5 *мм*, смешивают, увлажняют водой (4—8% от веса смеси) и набивают или прессуют под давлением в виде изделий. Набивные массы указанного состава используют в безобжиговом виде преимущественно в плавильном поясе выгранок и для обмазки литейных ковшей, а прессованные изделия обжигают при 1300° в восстановительной атмосфере. С. Т.

62432 П. Метод регенерации отработанных изделий и лома из карбида кремния. Классе (Verfahren zum Regenerieren von gebrauchten Siliciumcarbidsteinen und Bruch von solchen Steinen. Klasse Fritz) [Didier-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 927497, 9.05.55

Патентуется способ регенерации использованного припаса и лома изделий из SiC, состоящий из следующих операций: отходы изделий размалывают до зерна в 10 *мм*, смешивают со смесью водн. р-ров $H_2SO_4 + HF$, смесь нагревают и после удаления SiF_4 остаток смеси к-т отделяют от очищ. SiC. Смесь к-т можно заменить смесью H_2SO_4 и CaF_2. Выделяющийся газообразный SiF_4 может улавливаться в водяном затворе и давать H_2SiF_6, которая является ценным побочным продуктом для получения фторидов. С. Г.

62433 П. Металлокерамические связующие для абразивных изделий. Кантрелл, Дегг, Нобс (Matériau en grains agglomérés par un liant metallocéramique. Cantrell John, Degg Edwin P., Nobes Frederick L.) [The Carborundum Co. Ltd]. Франц. пат. 1084652, 21.01.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 3, 158 (франц.)]

Патентуется материал для изготовления абразивных изделий. Связующее может состоять из металла или стекловидного материала. Абразивные зерна могут составлять 5—95% от веса изделия. Связующее может состоять из боросиликатного стекла, керамич. материала или стеклообразующих окислов, напр. 80% измельченного в порошок чугуна, 10% измельченного боросиликатного стекла и 10% плавленого глинозема с размером зерен в 74 μ — все это перемешивается в шаровой мельнице в течение 18 час., затем смесь прессуют при 650° и под давл. 25 *кг/мм*^{2}. С. И.

62434 П. Алмазный абразивный круг. Холл (Diamond abrasive wheel. Hall Howard T.) [General Electric Co.]. Пат. США 2728651, 27.12.55

Метод состоит: в нанесении липкого соединяющего покрытия на поверхность вращающегося металлич. диска; в применении алмазного порошка, распределенного в шламе, содержащего TiH_4 в органич. р-рителе; в испарении р-рителя; в равномерном нанесении на соединяющее покрытие зерен алмазного порошка, покрытых TiH_4; в разложении TiH_4 и плавлении соединяющего покрытия при нагревании абразивного круга свыше 400° в атмосфере инертной по отношению к Ti. И. М.

62435 П. Способ производства абразивных изделий. Бартонь (Způsob výroby brusných těles. Bartoň Bohumil). Чехосл. пат. 82715, 1.07.54

Патентуется способ произ-ва абразивных кругов и т. п. изделий, отличающийся тем, что к абразивному зерну добавляют керамич. связку с частью мелкомолотого базальта, напр. (в вес.%): зерен корунда 76, молотой глины 12, мелкомолотого базальта 12. Изделия обжигают в туннельной печи. С. Г.

62436 П. Производство армированных асбестоцементных труб. Дено (Manufacture of reinforced asbestos-cement pipes. Desnos Pierre) [Societe Anonyme Francaise Eternit]. Пат. США 2719348, 4.10.55

Процесс произ-ва двухслойных труб заключается в изготовлении асбестоцементной трубы и сушке ее с последующим введением в нее литой бетонной смеси, после чего труба подвергается центрифугированию до тех пор, пока не схватится цемент. После удаления из центрифуги вследствие явлений контракций сжимается внутренний бетонный слой. В. Г.

62437 П. Цемент для связи металлического основания со стеклянной оболочкой электрических приборов. Хардуик (Basing cement. Hardwick Robert F.) [General Electric Co.]. Канад. пат. 508802, 4.01.55

Цемент для связи металлич. основания со стеклянной оболочкой электрич. приборов содержит порошок мрамора, спирт, смолу, фенол-фурфуроловую смолу, содержащую гексаметилентетрамин и ~60% твердого метил-фенол-полисилоксана. Состав цемента (в *кг*): фенол-фурфуроловая смола, содержащая гексаметилентетрамин, 3,17—3,42; смола 1,58 сухой шеллак 2,04; порошок мрамора 38,50—37,59, денатурированный спирт 4,4—1,865 *л*; кремниево-смоляной р-р 9,06—8,15; зеленый малахит 0,012. П. З.

См. также: Силикаты 61296, 61317, 61319. Стекло 64054. Электрокерамика 60938. Др. вопр. 60658, 64038.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

62438. Очистка редких газов. Гибс, Свек, Гаррингтон (Purification of the rare gases. Gibbs D. S., Svec H. J., Harrington R. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 289—296 (англ.)

Экспериментально исследован процесс хим. очистки редких газов от активных примесей. Очистка осуществлялась пропусканием смеси через трубчатую печь, заполненную гранулированным поглотителем. Очистке подвергались аргон, содержащий 3,9% N_2 и 0,55% O_2, а также азот, содержащий 4% O_2 и 1,1% Ar. В качестве

поглотителей испытаны чистые металлы (Al, Ba, Ca, Cu, Ce, La, Mg, Th, Ti, U, Zn и Zr) и некоторые сплавы (латунь, чугун, сплав 90% Ca + 10% Mg). С каждым поглотителем проделано две серии опытов: при неизменной скорости W и повышающихся т-рах от 100° до т-ры плавления, а также при оптимальной т-ре и изменяющихся W от 120 до 1200 *см/мин*. Оптимальные условия процесса находились для степени очистки, отвечающей полному удалению O_2 и понижению содержания N_2 до 0,1%. Анализ газа после печи производился на масс-спектрометре. Результаты исследования, приведенные в таблицах, показывают, что Al, чугун, Ti и Zn неудовлетворительно поглощают O_2 и N_2 из Ar при всех скоростях газа. Латунь, Cu, Ce и U удовлетворительно связывают O_2 как из Ar, так и из N_2. Для удаления O_2 и N_2 при небольших скоростях и высоких т-рах могут быть применены следующие из исследованных поглотителей: Ba при $W = 195$ *см/мин*, O_2 поглощается при 300° и N_2 — при 400°; Ca — при $W = 265$ *см/мин*; O_2 и N_2 поглощаются при 650°. При 700° содержание N_2 в отходящем газе несколько увеличивается. Сплав 90% Ca + 10% Mg поглощает O_2 и N_2 только при 475—500° (плавится при 445°); Mg связывает O_2 при 600° и N_2 — при 640°; Th — соответственно при 400 и 800° и Zr при $W = 200$ *см/мин* поглощает O_2 при 600° и N_2 при 1000°. А. Р.

62439 Д. Исследование равновесия жидкость — пар в системе кислород — аргон в области 90,5—120° К. Наринский Г. Б. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1956

62440 П. Разделение воздуха (Separation of air) [The Commonwealth Industrial Gases Ltd]. Австрал. пат. 164487, 25.08.55

Патентуется процесс разделения воздуха (В), заключающийся в предварительной очистке В от CO_2 до остаточного содержания ~0,01%, после чего В сжимается до давл. ≥40 *кг/см²*, охлаждается в теплообменниках до —170° и частично сжижается. Оставшаяся CO_2 концентрируется в твердом состоянии в жидком В, из которого она и извлекается, а жидкий В поступает на ректификацию. Ю. П.

См. также: 62184, 62438, 62440, 62602

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

62441. Возможные ошибки при исследовании воды. Ульрих (Einige Fehlermöglichkeiten bei einfachen Wasseruntersuchungen. Ulrich E. A.), Z. Techn. Überwachungs-Vereines München, 1955, **7**, № 11, 409—412 (нем.)

Указаны возможные ошибки и методы их устранения при определении жесткости умягченной воды (мыльным р-ром и комплексоном 3); фосфатов (в конц-ии >5 *мг/л*); уд. веса. Н. В.

62442. Визуальный метод исследования воды. Роггенкамп (Schaubild-Methoden für die Wasseruntersuchung. Roggenkamp K.-H.), Gas- und Wasserfach., 1954, **95**, № 14, 450—451 (нем.)

Для ориентировочной оценки содержания грубодисперсных примесей в исходной и обработанной воде, а также для выявления эффекта очистки воды на разных стадиях, предложен метод, основанный на сравнении степени загрязнения бумажных или мембранных фильтров после пропуска через них равных объемов сравниваемых проб воды. Приведено описание предложенного прибора и метода работы. Н. В.

62443. Биологический анализ природных вод и обработка полученных данных. Пантле, Бук (Die biologische Überwachung der Gewässer und die Darstellung der Ergebnisse. Pantle R., Buck H.), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 18, 604 (нем.)

Для оценки данных биологич. анализа предложено пользоваться средним индексом сапробности (S), вычисляемым по ф-ле: $S = \Sigma sh : \Sigma h$, где s — показатель сапробности каждого вида обнаруженных организмов (1 — олигосапробный, 2 — β-мезосапробный, 3 — α-мезосапробный, 4 — полисапробный), h — частота обнаружения организмов (1 — единичные экземпляры, 3 — частое наличие, 5 — массовое развитие). Индексы S графически представляют в виде функции от времени или места взятия проб. М. Г.

62444. Сравнительное испытание методов обнаружения кишечной палочки в питьевой и речной воде. Эммeнеггер (Vergleichende Untersuchungen des Nachweises von Escherichia coli in Trink- und Flusswasser. Emmenegger Titus). Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 5, 415—430 (нем.; рез. англ., франц.)

Опровергается предложение ряда авторов ограничивать определение коли-титра воды бродильной пробой по методу Эйкмана и Булира (МЭБ). В проведенном исследовании содержание кишечной палочки в питьевой и речной воде определялось МЭБ и контролировалось рассевом на различные питательные среды с лактозой. В большом числе образцов воды положительный результат по МЭБ не был подтвержден контрольным посевом на твердые дифференциальные среды. В ряде же образцов, давших по МЭБ только помутнение, на дифференциальном агаре была обнаружена кишечная палочка. Такое расхождение дали все четыре примененные питательные среды. При сравнительной оценке МЭБ с методом мембранного фильтрования были получены в основном совпадающие результаты. Метод мембранного фильтрования оказался более чувствительным. Е. Д.

62445. Роль кислорода, образующегося при фотосинтезе, в самоочищении водотоков. Мауча (Úloha asimilačního kyslíku v samočištění toku. Maucha Rezsö), Vodní hospodářství, 1955, **5**, № 3, 74—78 (чеш.)

Автором установлено, что при содержании 10 000 фитопланктонных организмов в 1 *мл* воды при оптимальных условиях освещения за 24 часа образуется в результате фотосинтеза 22,9 *г* O_2 в 1 *м³* воды. Это кол-во O_2 в среднем в 2,5 раза превышает кол-во O_2, поступающего из атмосферы. С учетом процесса фотосинтеза выведено ур-ние допустимого сброса в водотоки сточных вод: $q = Q(2{,}5\ БПК''' - БПК''):(БПК' - 2{,}5БПК''')$, где БПК' — БПК сточных вод, БПК'' — то же воды реки, БПК''' — то же для смеси речной и сточной воды, Q и q — их расход. Величина БПК''' может быть принята равной 5 *мг/л*. С. Я.

62446. Процессы самоочищения в реках в зоне приливов. Манн (Aufarbeitung von Abwasser in Tidenflüssen. Mann H.), Fischwirtschaft, 1955, **7**, № 12, 327—329 (нем.)

Исследование участка реки Эльбы от Гамбурга до Куксгафена показало, что, если речная вода, в которой процесс окисления органич. примесей не закончен, доходит до зоны ее засолонения (под действием приливов), то над процессом самоочищения превалирует разбавление, так как окислительные процессы в морской воде идут вдвое медленнее, чем в пресной и растворимость O_2 в ней на 20% ниже. Характерно также появление мути в месте смешения речной и морской воды вследствие пониженной растворимости в последней органич. примесей. Струя сточных вод, поступившая в такой участок реки, не всегда спускается по течению, но, задерживаясь встречным приливом, направляется

вверх, иногда прижимаясь к берегу, не смешиваясь с речной водой. Н. В.

62447. Факторы, влияющие на образование и окисление сульфидов в загрязненных устьях рек. Уитленд (Factors affecting the formation and oxidation of sulphides in a polluted estuary. Wheatland A. B.), J. Hyg., 1954, **52**, № 2, 194—210 (англ.)

В результате исследования воды и донных отложений в устье р. Темзы установлено, что сульфиды образуются главным образом в анаэробных условиях в глубинных слоях ила в результате биохим. восстановления сульфатов. Рост сульфатвосстанавливающих бактерий при низком окислительном потенциале (< -100 *мв*) возможен в широком интервале т-р от 5 до 25°, причем скорость его удваивается с повышением т-ры на 10°. Гораздо меньшую роль в образовании сульфидов играют процессы разложения S-содержащих органич. соединений. Черная окраска нижних слоев ила обусловлена накоплением в них сульфида железа. В верхнем защитном слое донных отложений, имеющем более светлую окраску, протекают окислительные процессы под действием растворенного в воде O_2. Образование сульфидов в водн. фазе имеет место только в летние месяцы, когда повышение т-ры стимулирует рост сульфатвосстанавливающих бактерий, а конц-ия растворенного O_2 снижается до ~ 0. Часть образующихся в этих условиях сульфидов осаждается в виде труднорастворимых солей на дно, часть — выделяется в атмосферу в виде H_2S. Зимой с понижением т-ры и с повышением растворимости в воде O_2 происходит (в результате чисто хим. процесса) окисление сульфидов до элементарной S и исчезновение их из воды. Н. В.

62448. Прямое поглощение сточными водами кислорода в водоемах. Томас (Über die Bedeutung der abwasserbedingten direkten Sauerstoffzehrung in Seen. Thomas E. A.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas-und Wasserfachmännern, 1955, **35**, № 5, 119—129 (нем.)

Резкое колебание конц-ии O_2 на различных глубинах озер обусловлено сбросом в них больших кол-в сточных вод (СВ). Соединения P и N, содержащиеся в СВ, вызывают бурное развитие планктона, который после отмирания поступает в глубинные слои, разлагается и почти полностью удаляет из них O_2. В поверхностных слоях (ПС), облучаемых солнцем, жизнедеятельность растительных организмов часто ведет к пересыщению воды O_2. Отмечается важное значение прямого поглощения O_2 СВ, которое происходит только в ПС. Сброс СВ в глубокие водоемы должен осуществляться так, чтобы СВ попадали главным образом в ПС. Перед сбросом из СВ возможно полно должны быть удалены соединения P. А. С.

62449. Исследование водохранилища Донбасса для выяснения причин возникновения запахов воды. Натансон Т. Л., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 8, 14—18

Из воды двух водохранилищ, обладавших болотным и гнилостным запахами (З), выделены 138 культур бактерий, способных продуцировать гнилостный, землистый, затхлый и другие З. Добавление к минер. среде, зараженной отобранными культурами, белков, углеводов и растительных экстрактов оказывало влияние на характер появляющегося З. Наиболее сильный и стойкий З наблюдался в белковой среде, более слабый и менее стойкий — в среде с углеводами и очень слабый и нестойкий — в среде с вытяжкой водн. растительности. При массовом развитии фитопланктона развитие бактерий подавляется, но З воды усиливается. После купоросования водохранилища и гибели планктона З в ряде случаев усиливался при интенсивном размножении бактерий. Через 2—3 дня после купоросования З исчезал, кол-во бактерий снижалось на несколько дней позже. Е. Д.

62450. О росте загрязнения реки Мёрт и зависимости от ее дебита и о пороге токсичности различных веществ для рыб. Ибо (Étude sur la progressivité de la pollution de la Meurthe en fonction du débit et sur les seuils de nocivité de divers composés chimiques vis-à-vis du poisson. Hubault E.), Eau, 1955, **42**, № 11, 271—276 (франц.)

Установлена связь между дебитом р. Мёрт (на участке ниже г. Нанси) и конц-ией минер. солей, вносимых в реку содовыми и солеваренным з-дами. При падении дебита реки в 8—12 раз конц-ия Cl^- увеличивается в 7—8 раз, Na^+ в 6—7,5, Ca^{2+} в 5—6 раз. Порог токсичности различных в-в определялся для рыб *Gardonus rutilus* и *Scardinius erythrophtalmus* при экспозиции 4 часа 15 мин. — 4 часа 30 мин. по переворачиванию рыбы как первому признаку заболевания. Результаты исследования выражены кривыми — изохронами, указывающими пороговые конц-ии в-в при разных т-рах. Приведены изохроны для следующих компонентов: Cl^-, OH^-, Cl_2, HCN, H_2S (при pH 5,5 и 7,3), NH_3, C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_2Cl_4$, $CH_2ClCOOH$, γ-гексахлорциклогексана, пентахлорфенола и аллилового спирта. Н. В.

62451. Обследование загрязнения морского рукава Хамбер и реки Иксплойтс. Вавасур, Блэр (Pollution survey of Humber Arm and Exploits River. Vavasour G. R., Blair A. A.), J. Fisheries Res. Board Canada, 1955, **12**, № 5, 682—697 (англ.)

Результаты произведенного в 1942 г. обследования, имевшего целью выяснение влияния сброса стоков сульфитцеллюлозных з-дов на жизнь рыб. Н. В.

62452. Создание пресноводного барьера в Южной Калифорнии, предохраняющего от интрузии морской воды. Лаверти, Гут (Development of a fresh-water barrier in Southern California for the prevention of sea water intrusion. Laverty Finley B., Goot Herbert A. van der), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 9, 886—908 (англ.)

Для защиты пресноводного бассейна возле Лос-Анжелеса от интрузии морской воды осуществлен подток воды р. Колорадо в прибрежный водоносный слой, прикрытый глиной. В 600 *м* от моря параллельно берегу с промежутками 300 *м* сооружены 9 скважин, через которые вводится $\sim 0{,}14$ *м³/сек* речной воды. Чтобы избежать падения производительности скважин в результате бактериальных зарастаний, поступающая в них вода хлорируется дозой 8 *мг/л* Cl_2, периодически повышаемой до 15—20 *мг/л*. Эксплуатация скважин в течение 19 месяцев обеспечила прекращение дальнейшей интрузии. Уровень грунтовой воды поднят на 1,2—2,4 *м* выше уровня моря. В результате изменения гидравлич. градиента в водоносом слое 5% введенной воды поступает в море, остальная часть ее идет на пополнение пресноводного бассейна. Конц-ия хлоридов в прибрежной грунтовой воде резко снизилась (в середине барьера с 16 *г/л* до 90 *мг/л*). М. Г.

62453. Пределы применимости методов удаления из воды радиоактивных примесей. Страуб (Limitations of water treatment methods for removing radioactive contaminants. Straub Conrad P.), Public Health Repts, 1955, **70**, № 9, 897—904 (англ.)

Максимально допустимыми в питьевой воде конц-иями радиоактивных изотопов являются (соответственно в *мг/л* и в *мкюри/мл*): Cr^{51} $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ и 0,5; Cu^{64} $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ и $8 \cdot 10^{-2}$; Fe^{55} $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-3}$; Fe^{59} $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-4}$; Mn^{56} $9{,}3 \cdot 10^{-9}$ и 0,2; Cl^{36} $8{,}9 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-3}$; S^{35} $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-3}$; C^{14} $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-3}$. Для удаления радиоактивных примесей пригодны те методы, при помощи которых они переводятся в твердую фазу (коагуляция, фильтрование, осаждение, ионный обмен). Радиоактивный концентрат должен быть обезврежен.

В лабор. условиях наблюдалось следующее снижение конц-ии некоторых радиоизотопов при коагуляции различными глинами (100 *мг/л*) с добавлением обычных коагуляторов (10—100 *мг/л*), а также $Ca(OH)_2$, NaOH, Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 (в %): Cs^{137} 0—6; Ba^{137} 35—65; Sr^{89} 0—51; Cd^{115} 40—95; Ba^{140} 28—84; Se^{46} 66—98; Y^{91} 34—99; Zr^{95} 70—98; Nb^{95} 95—99; P^{32} 97—99; Cr^{51} 73—98; W^{185} 5—91; J^{131} 0—10; Ce^{144} 81—96. Добавка небольших кол-в активного угля, $CuSO_4$ или $AgNO_3$ повышает процент удаления J^{131} при коагуляции до 96. При фильтровании на песчаных фильтрах достигается следующее снижение (в %) конц-ии некоторых радиоизотопов (очевидно, в результате сорбции пленкой фильтра): Cs^{137} и Ba^{137} 5,0; Cd^{115} 95; Sr^{89} 4; Ba^{140} и La^{140} 74; Sr^{46} 96; Y^{91} 8,7; Zr^{95} и Nb^{95} 93; W^{185} 8. При реагентном умягчении, в зависимости от дозировок $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3, радиоизотопы: Ba^{140}, La^{140}, Sr^{89}, Sc^{46}, Cd^{115}, Y^{91}, Zr^{95}, Nb^{95}, Cs^{137}, W^{185} могут быть удалены на 90—99%. То же самое возможно ионитным обессоливанием, особенно смешанным H — OH-ионированием. Перспективными являются: а) коагуляция смесью $KH_2PO_4 + Na_3PO_4$; б) сорбция порошками Fe, Zn, Cu и Al и в) применение испарителей. Радиоизотопы Ce^{144}, Sr^{89}, Y^{91}, Zr^{95}, Nb^{95}, Sb^{124}, Zn^{95}, W^{185} удаляются коагуляцией различными дозами $KH_2PO_4 + Na_3PO_4$ (50—200 *мг/л*) в определенном интервале значений pH на 10—99,9%. Радиоизотопы Ru^{106}, Rh^{106}, Y^{91}, Zr^{95}, Nb^{95}, P^{32}, J^{131}, $Ce^{141,144}$, Pr^{144}, Ba^{140}, Co^{60} успешно удаляются при определенных условиях металлич. порошками на 99%. О. М.

62454. **Использование хлора для обработки производственных вод и перспективы его применения.** Уитлок (Some established and prospective uses for chlorine in industrial water treatment. Whitlock E. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 45, 1432—1438 (англ.)

Обзор Библ. 20 назв. Н. В.

62455. **Опыт работы с двуокисью хлора.** Дерби (Operating experience with chlorine dioxide. Derby Joseph), J. New England Water Works Assoc., 1955, **69**, № 3, 231—235 (англ.)

На водопроводной станции в Лоуренсе с 1951 г. проводится опытное дезодорирование двуокисью хлора воды после ее коагуляции, хлорирования и фильтрования. ClO_2 получается смешением хлорной воды (pH⩽3,5) и хлорита натрия (на 1 вес. ч. Cl_2 1,2—1,4 вес. ч. хлорита). Так как в воде, обработанной ClO_2, запах Cl_2 гораздо менее заметен, чем при хлорировании Cl_2, то это позволило повысить конц-ию остаточного Cl_2 до ~1 *мг/л*, не вызывая жалоб населения и обеспечивая более полное обеззараживание воды. Н. В.

62456. **Метод расчета установок по обезжелезнению воды.** Кастальский А. А., Лебедева Н. С., Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 1, 14—19

Для окисления растворенного в воде Fe^{2+} следует повысить pH до 7,5 путем удаления аэрированием излишней CO_2 как растворенной в воде, так и образующейся от распада $Fe(HCO_3)_2$. Конц-ия CO_2, удаляемой из воды, находится как разность между аналитически определенной и равновесной плюс 1,57·*c* *мг/л* (*c* — конц-ия Fe^{2+}). Для удаления CO_2 рекомендуются пленочные газоудалители с насадкой из колец Рашига. Уд. расход воздуха ~4 $м^3$ на 1 $м^3$ воды, оптимальная плотность орошения 90 $м^3/м^2$ в час. Коэфф. десорбции можно определить по приведенным в статье кривым. Г. К.

62457. **Обезжелезнение воды.** Де-Смедт (Considerations sur la correction des eaux, en particulier: la deferrisation. De Smedt Raymond), Petit j. brasseur, 1955, **63**, № 2563, 644—648 (франц.)

Вода, применяемая для пивоварения, может содержать только следы Fe. Обезжелезнение воды аэрированием при фильтровании ее через инертный пористый материал проходит удовлетворительно, если вода имеет жесткость ⩾1,35 *мг-экв/л* и pH⩾7,07. В остальных случаях в качестве фильтрующего материала следует применять обожженный доломит. Гуминовые в-ва должны быть предварительно удалены коагуляцией или окислением (Cl_2 или $KMnO_4$). Н. В.

62458. **Обезжелезнение воды на частных предприятиях в Сегон-Шолоне (Вьетнам).** Вьялар-Гуду, Ришар (La déferrisation de l'eau dans l'industrie privée a Saigon-Cholon (Viet-Nam). Vialard-Goudou A., Richard C.), Eau, 1955, **42**, № 9, 215—229 (франц.)

Вода скважин в Сайгон-Шолоне, удовлетворительная в бактериологич. отношении, имеет кислую р-цию (pH 4,6—6,2), высокую конц-ию Fe^{2+} (до 6,7 *мг/л*) и агрессивна. Предприятия, которые не могут пользоваться такой водой, проводят ее обезжелезнение и устраняют ее агрессивность в индивидуальном порядке. Приводится описание 6 действующих установок. Н. В.

62459. **Повышение производительности паровых котлов путем снижения накипеобразования.** Рейф (Mehr Dampf durch reine Kesselwände. Reif K.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 17, 1087—1089 (нем.)

Краткое описание способов умягчения воды (включая и внутрикотловую обработку), а также удаления SiO_2. З. М.

62460. **Внутрикотловая обработка воды паросиловых установок металлургической промышленности.** Нолл (Feeding chemicals to boilers in steel mill power plants. Noll Douglas E.), Blast Furnace and Steel Plant, 1956, **44**, № 1, 82—86 (англ.)

62461. **Применение пленкообразующих аминов в паро-водяном цикле теплосиловых установок.** Уилкс, Денман, Обрехт (Filming amines — use and misuse in power plant water-steam cycles. Wilkes J. F., Denman W. L., Obrecht M. F.), Nat. Engr., 1955, **59**, № 6, 20—23, 42 (англ.)

Насыщенные первичные амины с неразветвленной цепью, содержащие 10—18 атомов C (напр., октадециламин), образуют на поверхности металла паро-водяного цикла пленки, защищающие металл от корродирующего действия CO_2 и O_2. Водн. 1%-ный р-р этих аминов может подаваться в котловую воду, в паровой тракт, в питательный тракт (за подогревателями). Образование защитной пленки происходит постепенно. Если пленка образуется на поверхности металла, подвергшейся коррозии, то продукты последней отделяются от металла и могут быть удалены. Образование пленки не рекомендуется, если пар загрязнен маслом. О. М.

62462. **Удаление накипи из паровых котлов.** Левентер (Combaterea depunerilor de piatră din cazanele de abur. Leventer H.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 10, 5—6 (рум.)

Обзорная статья по вопросам накипеобразования в паровых котлах и способам предотвращения и удаления накипи. Я. М.

62463. **Введение в воду полифосфатов.** Орелли (La vaccination des eaux par les polyphosphates. Orelli D.), Rev. ind. minerale, 1954, **35**, № 610, 752—758 (франц.)

Добавка к воде полифосфатов (I) применяется с целью предупреждения выпадения минер. отложений, а также во избежание коррозии. Стабилизирующее действие I основано на образовании растворимых комплексов с ионами металлов, окислы или карбонаты которых трудно растворимы в воде (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и др.). На металлич. поверхностях I образуют защитную пленку, препятствующую коррозии. Дозы I в 1—2 *мг/л* безвредны для человека. М. Г.

62464. Предупреждение загрязнения микроорганизмами систем, охлаждаемых морской водой. Фергусон Вуд (Control of fouling in sea-water cooling systems. Ferguson Wood E. J.), Commonwealth Engr, 1955, **42**, № 8, 313—314 (англ.)

Мерами борьбы с развитием микроорганизмов в системах, охлаждаемых морской водой, являются хлорирование воды или ее периодич. подогрев. Потребная конц-ия Cl_2 0,24 — 0,4 *мг/л*. Подогрев воды до 45° производится 1 раз в несколько недель в течение 1—2 час. Отложение микроорганизмов на стенках возможно лишь при скоростях потока (у стенок) $\leqslant$ 1 *м/сек*. Н. К

62465. Повторное использование охлаждающей воды. Абрамов Н. И., Сарычев И. Е., Сб. предложений по экономии электр. и тепл. энергии, премир. на 8-м Всесоюзн. конкурсе. М.— Л., 1955, 262

Охлаждающая вода паранитовых вальцов используется для охлаждения холодильников и конденсаторов установок рекуперации бензина, затем умягчается на катионитных фильтрах и используется для питания котлов. В результате достигается значительная экономия воды и топлива. А. Р.

62466. Бытовые и промышленные сточные воды. Обзор работ за 1955 г. Элиассен, Мак-Кинни (Sewage and industrial wastes in 1955. Eliassen Rolf, McKinney Ross E.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 2, 47—58 (англ.)

62467. Исследование процессов первичной обработки сточных вод в Бери. Марсден (Investigation into the primary treatment processes at Bury Sewage Works. Marsden G. R. C.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 61—66 (англ.)

С целью повышения эффективности первичной очистки предложено добавлять в неочищ. сточную воду (СВ) свежий ил из отстойников и аэрировать ее в течение 3 час. В сравнении с простым отстаиванием СВ или с добавкой коагуляторов данный метод обеспечивает максим. снижение БПК и требует меньших затрат. Целесообразность метода подтверждена в производственных условиях. М. Г.

62468. Влияние биокатализаторов на очистку сточных вод. I. Основы биохимической очистки сточных вод. Мак-Кинни. II. Влияние на работу аэротенков. Мак-Кинни, Поляков (Biocatalysts and waste disposal. I. Fundamental biochemistry of waste disposal. McKinney Ross E. II. Effect on activated sludge. McKinney Ross E., Poliakoff Leon), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 10, 1129—1135; № 11, 1268—1276 (англ.)

Проведенные на лабор. модели аэротенка опыты по очистке бытовых и промышленных сточных вод показали, что добавка биокатализаторов (культура специфич. бактерий, ферменты) не влияет на скорость снижения БПК и на характер активного ила. М. Л.

62469. Методика оценки биохимического окисления органических веществ. Милс, Стак (Suggested procedure for evaluation of biological oxidation of organic chemicals. Mills E. J., Jr, Stack Vernon J., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 9, 1061—1064 (англ.)

Изучалась скорость биохим. окисления различных органич. в-в (ОВ), инфицированных сточной водой и акклиматизированными культурами микроорганизмов. Для определения БПК трудноокисляемых ОВ рекомендуется применять акклиматизированные культуры микроорганизмов. Если в течение 100 суток акклиматизации не происходит, принимается, что данное ОВ не окисляется аэробными бактериями. О. Б.

62470. Применение сточных вод для удобрения. Талати (Sewage effluent for growing crops. Talati R. P.), Indian Farming, 1955, **5**, № 8, 10—12 (англ.)

Сточные воды г. Дели используются во все возрастающих масштабах для орошения окрестных полей. Урожайность их на 20—30% выше, чем при орошении чистой водой. Н. В.

62471. Развитие очистки сточных вод на биофильтрах. Станбридж (The development of biological filtration. Stanbridge H. H.), Water and Sanit. Engr, 1955, **5**, № 9, 407—411 (англ.)

Обзор результатов исследований о влиянии глубины биофильтров (Б), крупности загрузочного материала, его расположения по высоте и предварительной обработки сточных вод на работу Б. А. Д.

62472. Грибы, развивающиеся на биофильтрах. Фелдман (Fungi from trickling filters. Feldman Albert E.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1243—1244 (англ.)

Из пленки, образующейся на биофильтрах, выделены следующие шесть видов грибов: *Fusarium solani*, *F. roseum*, *F. moniliforme*, *Geotrichum candidum*, *Geotrichum sp.*, *Alternaria tenuis* и большое кол-во бактерий *Zooglea ramigera*. Е. Д.

62473. Очистка сточных вод, содержащих синтетические детергенты.— (Treatment of sewage containing synthetic detergents.—), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 8, 32, 42—43 (англ.)

Лабораторные опыты, проведенные на 2 биофильтрах (диам. 0,43 *м*, высота 1,83 *м*, средняя нагрузка 357 *л/м³* в сутки), показали, что при исходных конц-иях детергентов (в пересчете на лаурилсульфат натрия) 5 и 10 *мг/л* остаточная конц-ия их составляла (соответственно) 2 и 2,5 *мг/л*. Опыты, проведенные на маленькой очистной установке, обслуживающей 90 человек населения и состоящей из отстойника и биофильтра (нагрузка 312,4 *л/м³* в сутки), показали, что при исходной конц-ии детергентов 2,32 *мг/л* остаточная составляет 1,32 *мг/л*. В присутствии детергентов заметно ухудшился процесс нитрификации (конц-ия аммонийного N возросла с 12 до 24 *мг/л*, а нитратного N понизилось с 31 до 26 *мг/л*). Н. Л.

62474. Развитие методов очистки сточных вод с применением активного ила. Локкетт (The evolution of the activated sludge process. Lockett William T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 189—193, Discuss. 248—272 (англ.)

Обзор исследований (с 1911 по 1914) г.), посвященных главным образом изучению отдельных видов микроорганизмов, участвующих в окислительных процессах при очистке сточных вод. А. Ф.

62475. Развитие процессов очистки сточных вод с использованием принципа диффузного распределения воздуха (в частности на сооружениях в Манчестере). Локкетт (The development of the process using diffused air, with special reference to the Manchester pioneering work. Lockett William T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 194—210. Discuss., 248—272 (англ.)

Историч. обзор за период 1914—1934 гг. Библ. 26 назв. А. Ф.

62476. Развитие процессов очистки сточных вод методом аэрации на станции в Бери. Болтон (The birth of the simplex aeration process at Bury Sewage Works. Bolton Joshua), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 211—215, discuss. 248—272 (англ.)

Исторический обзор работ (с 1892 по 1916 г.) по очистке сточных вод методом аэрирования их с активным илом. А. Ф.

62477. Развитие биоаэрационных процессов очистки сточных вод. Эдмондсон (The development of

the bio-aeration process. Edmondson James H), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 216—219, Discuss., 248—272 (англ.)

Историч. обзор за период 1914—1921 гг. А. Ф.

62478. **Развитие и применение метода очистки сточных вод активным илом в Бирмингаме. а) Развитие. Вокс. б) Применение. Дженкинс** (Development and application of the partial acitivated sludge method of treatment at Birmingham. (a) Development. Vokes F. C. (b) Application. Jenkins S. H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 93, 220—223, 224—229. Discuss., 248—272 (англ.)

Историч. обзор за период 1904—1953 гг. А. Ф.

62479. **Работа сооружений для очистки сточных вод с механической и диффузной подачей воздуха (Манчестер). Джепсон** (The operation of diffused air, simplex and bio-aeration plants at Manchester Sewage Works. Jepson Clarence), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 230—234, Discuss., 248—272 (англ.)

Наблюдения показали, что при одной и той же нагрузке сточных вод (СВ) в аэротенках с диффузным распределением воздуха (АДР) требуется меньшая продолжительность аэрирования по сравнению с аэротенками с механич. распределением воздуха (11 час. вместо 13,4 час.). Расход электроэнергии соответственно составляет 4,8 *вт* и 6,26 *вт* на 1 $м^3$ СВ. Наличие в СВ синтетич. детергентов затрудняет эксплуатацию АДР ввиду сильного пенообразования. А. Ф.

62480. **Усовершенствование био-аэрационных сооружений. Эдмондсон** (The improved bio-aeration plant. Edmondson James H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 235—238, Discuss., 248—272 (англ.)

При механич. аэрировании сточных вод наилучшие результаты показали лопастные аэраторы, имеющие треугольную форму лопастей. Лопасти имеют длину 38,4 *см* и глубину погружения 35,5 *см*. Замена прямоугольных лопастей треугольными и увеличение скорости вращения с 15 до 30 об/мин позволили повысить производительность установок на 69,5% и снизить расход электроэнергии с 7,1 до 4,6 *вт*/$м^3$. А. Ф.

62481. **Применение простых аэрационных конусов высокой интенсивности на очистных сооружениях в Бери. Марсден** (Application of high intensity simplex aeration cones at Bury Sewage Works. Marsden G. R. C.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 239—240, Discuss. 248—272 (англ.)

Описан новый тип аэрационных конусов высокой интенсивности, позволивший увеличить пропускную способность сооружений в 1,5 раза за счет сокращения периода аэрирования с 18 до 12 час. при том же расходе электроэнергии на 1 $м^3$ жидкости и одинаковой степени очистки. Процент возвратного ила возрос с 24 до 39. А. Ф.

62482. **Применение в больших масштабах процесса диффузного аэрирования на очистных сооружениях в Могдене. Тауненд** (The large scale application of the diffused air process at the Mogden Works. Townend C. B.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 3, 241—247 (англ.)

Обзор эксплуатационных данных за период с 1936 по 1954 гг. За последний период отмечено ухудшение процесса нитрофикации, вызванное значительным ростом нагрузки и наличием в сточных водах синтетич. детергентов. А. Ф.

62483. **Станция очистки сточных вод г. Фолл-Ривер. Перри** (The sewage plant came first. Perry Joseph A.), Amer. City. 1954, 69, № 1, 102—104 (англ.)

62484. **Усовершенствования на станции очистки бытовых сточных вод в Грейтер Виннипег. Ежегодный доклад.** (Improvements to sewage-treatment facilities for Greater Winnipeg.—), Municip. Utilities Mag., 1955, 93, № 8, 30—31, 44, 46 (англ.)

На станцию поступают сточные воды (СВ) в кол-ве 45,5 тыс. $м^3$ в сутки с конц-ией грубодисперсных примесей 285 *мг/л*, БПК 280 *мг/л* и pH 7,5. СВ подвергаются только механич. очистке, в результате которой конц-ия грубодисперсных примесей снижается на 64,9%, БПК — на 48,1%. Осадок подвергается сбраживанию последовательно в двух метантенках, далее коагулируется $FeCl_3$, фильтруется на вакуум-фильтрах и поступает в накопитель с влажностью 75%. Л. М.

62485. **Совместная очистка бытовых и промышленных сточных вод на высоконагружаемых биофильтрах в Шарп энд Дом. Лайонтас** (High-rate filters treat mixed wastes at Sharp and Dohme. Liontas James A.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 3, 310—316 (англ.)

62486. **О людском эквиваленте промышленных сточных вод. Мейнк** (Über den Einwohnergleichwert industrieller Abwässer. Meinck F.), Gesundh.-Ingr., 1955, 76, № 15-16, 225—229 (нем.)

Людской эквивалент (ЛЭ) характеризует влияние промышленных сточных вод (СВ) только на кислородный режим водоемов и не учитывает их токсичности, а также наличия грубодисперсных примесей, окраски, запаха и пр. Поэтому к определению возможности сброса СВ в водоемы на основе ЛЭ необходимо подходить с большой осторожностью. Помимо этого, значения ЛЭ по различным литературным данным сильно разнятся (напр., для сахарных з-дов ЛЭ 11,1—70 на 100 *кг* перерабатываемой свеклы, для картонных ф-к 25—250 на 100 *кг* готового продукта). Н. В.

62487. **Побочные продукты ядерного реактора, их использование и удаление. Глюкауф** (Waste products from nuclear reactors; their use and disposal. Glueckauf E.), Times Sci. Rev., 1955, № 18, 3, 5—6 (англ.)

Рассматриваются вопросы извлечения из отходов произ-ва атомной энергии отдельных радиоизотопов с целью их практич. использования (Cs^{137} в медицине; Am^{241} в произ-ве светящихся красок и др.). В результате активность указанных отходов может быть значительно понижена. Н. В.

62488. **Удаление радиоактивных отходов, дезактивация оборудования и устройство прачечной для обезвреживания. Кларк** (Waste disposal-decontamination and decontamination laundry facilities. Clark W. A.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts., 1954, LRL-120, 25 p. (англ.)

Описано устройство и эксплуатация очистных сооружений (ОС) для удаления радиоактивных сточных вод и отходов из спец. лаборатории и дезактивации оборудования и защитной одежды. Отходы собираются на месте в стальные бидоны с внутренними вкладышами из 4-слойной бумаги (сухие отходы) или из полиэтилена (жидкости). На ОС отходы перегружаются в стальные барабаны емк. 200 *л* с прокладкой из цемента, которые герметизируются и вывозятся в море. Дезактивация оборудования производится в закрытых боксах, снабженных приспособлениями для очистки и мойки предметов. Внутри боксов поддерживается вакуум, выходящий из них воздух очищается спец. фильтрами. Пропускная способность механич. прачечной, управляемой 1 человеком, составляет 11 *кг/час* сухого белья. Предметы с высоким уровнем заражения перед стиркой замачиваются в 3%-ном р-ре лимонной к-ты. Все операции на ОС выполняются при непрерывном контроле за исходной активностью и полнотой дезактивации. М. Г.

62489. Новая установка для обезвреживания токсичных сточных вод. Гриндрод (New toxic neutralising plant. Grindrod John), Water and Sanit. Engr, 1955, 5, № 10, 446—447 (англ.)

Дано описание и результаты работы установки для обезвреживания промышленных сточных вод (СВ), содержащих к-ты, цианиды, соли Fe и Cr. Расход СВ ~75 *м³/час* (образующиеся на з-де конц. CN- и CrO_4-содержащие СВ предварительно обрабатываются избытком $FeSO_4$). Из СВ, поступающих на установку, сначала выделяются масла, затем к ним добавляется известь и они энергично перемешиваются воздухом (окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}). После отстаивания к СВ добавляется р-р $KMnO_4$, окисляющий цианиды и снижающий их конц-ию с 3 до 0,4 *мг/л*. Время пребывания СВ в установке ~ 4 час. Выходящие из установки СВ протекают в течение 6—48 час. по болотистой местности, где конц-ия цианидов уменьшается до 0,06 *мг/л*. А. Д.

62490. Отбросы нефтеперерабатывающих заводов. Кашмор (Oil wastes. Cashmore K.), Plant Admin., 1954, 14, № 7, 114, 116, 119, 121 (англ.)

Краткий обзор по вопросам очистки сточных вод. В. Щ.

62491. Опыт очистки щелочных сточных вод красильных фабрик на установке Прейбиша. Носек (Zkušenosti s čištěním alkalických barevenských odpadních vod na Preibischově čistírně. Nosek Jaromír), Voda, 1953, 33, № 7—8, 196—200 (чеш.)

Приведена сравнительная оценка способов очистки сточных вод (СВ), содержащих индантреновые и нафтоловые красители. Опыты проводились на установке Прейбиша, состоящей из отстойника и пяти последовательно включенных биофильтров. Пропускная способность установки 40 *м³/сутки*. При непрерывном протекании СВ через фильтры окраска их не исчезает, БПК снижается на 45%. При задержке СВ на фильтрах на 2—3 часа БПК снижается на 50%, но обесцвечивания также не происходит. Летом результаты лучше, чем зимой. Добавка к СВ, до поступления их в отстойник, извести и 330 *мг/л* железного купороса снижает окраску на 80—100%. Эффект не зависит от времени года. С. Я.

62492. Фильтрование через почву отработанных сульфитных щелоков. Бьюлер (Soil filtration studies on spent sulphite liquor. Buehler J. Marshall), Tappi, 1955, 38, № 7, A153—A155 (англ.)

Исследования проводились на лабор. фильтре (диам. 45 *см*, высота 4,3 *м*), загруженном песчаной почвой. Нагрузка на фильтр была 23 *л/сутки*. В начальных опытах плотный остаток составлял 2%, впоследствии он был доведен постепенно до 9%. Для каждых новых условий опыты продолжались 500—2300 час. При подаче жидкости с плотным остатком (в %) 2; 4; 6 и 9 снижение БПК составляло (в %): 30; 17; 19 и 8; снижение сахаров: 46; 49; 47 и 40; сернистых соединений: 25; 21; 24 и 12. Грубодисперсные примеси удалялись полностью. Значение pH возрастало с ~ 3,3 до ~ 4,8. Добавка в почву питательных в-в ($CO(NH_2)_2$, Na_3PO_4) несколько ухудшило эффект очистки; добавка извести — улучшила. Н. В.

62493. О возможности переработки сточных вод и фильтрпрессной грязи сахарных заводов агробиологическим способом. Перелыгин В. М., Сов. здравоохр. Киргизии, 1955, № 5, 48—51

Проводились наблюдения на полях фильтрации Беловодского сахарного з-да, нагрузка на которые сточных вод составляла 30—40 тыс. *м³/га* за сезон. Заболачивание при этом не наблюдалось (почва — малокарбонатный серозем). Установлено, что почвы, затопляемые СВ, обогащаются гумусом, азотом, калием и в меньшей степени фосфором. Проводились опытные посевы картофеля и кукурузы. Урожай на контрольном неорошаемом участке был: картофеля 100 *ц*, кукурузы 21,9 *ц* с 1 *га*. На участке, орошавшемся в течение 2 лет, отмечалось повышение урожайности картофеля на 25 *ц/га*, кукурузы на 18,9 *ц/га*; на участке, орошавшемся в течение 3 лет, урожай кукурузы повысился на 13,1 *ц/га*, урожай картофеля снизился на 13,3 *ц/га*. Снижение урожайности на этом участке объясняется перегрузкой почв. Н. Л.

62494. Обследование сточных вод Московского мясокомбината имени А. И. Микояна. Воловинская В. П., Щеголева О. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1955, № 7, 158—161

Суточный расход сточных вод (СВ) комбината составляет 8000—12 000 *м³* (из них ~ 50% бытовых) при коэфф. неравномерности 0,6—1,5. По каныжной линии отводится ~ 8% СВ. Состав СВ по основным показателям (в *мг/л*): грубодисперсные примеси 1042 (из них органич. 91,2%), плотный остаток 3084, окисляемость (O_2) 143, $БПК_5$ 724, $БКП_{20}$ 1010, жиры 587. Существующие очистные сооружения (жироловка и навозоуловитель) не обеспечивают достаточной степени очистки СВ. Каныжные прессы доводят влажность каныги до 68—79%. Н. Л.

62495. Очистка сточных вод сахарных заводов. Коржан (O řešení otázky řizkových vod v cukrovarech. Kořán Viktor), Voda, 1953, 33, № 7—8, 177—182 (чеш.)

Повторному использованию сточных вод от диффузоров мешает наличие в них сахара (0,15—0,30%), удаление которого наиболее удобно кислотным методом Йонаша (перевод сахара в несахаристые в-ва). Продолжительность обработки 3—5 час. Присутствие в сточных водах других в-в не мешает их повторному использованию на диффузорах после разбавления чистой водой без предварительной обработки известью и насыщения CO_2. С. Я.

62496. Очистка сточных вод винокуренных заводов. Витман (Die Behandlung von Brennerei-Abwässern. Wittmann Josef), Alkohol- Ind., 1955, 68, № 16, 393—396 (нем.)

Сточные воды (СВ) винокуренных з-дов содержат много загнивающих органич. примесей, кол-во которых, отнесенное к 1 *т* зерна, эквивалентно $БПК_5$ бытовых СВ от 1,5—2 тыс. населения в сутки (считая на 1 человека 54 *г* $БПК_5$). СВ легко подвергаются биохим. очистке, поэтому при известных условиях возможен выпуск их в городскую канализацию. При очистке на самих предприятиях СВ следует предварительно хлорировать, чтобы предупредить кислое брожение в отстойниках. После механич. очистки и разбавления СВ целесообразно выпускать на поля орошения. Упаривание СВ снижает их $БПК_5$ на 80—98%, однако при этом получается дистиллат, имеющий БПК ~ 3200 *мг/л*. М. Г.

62497. Обработка сточных вод, содержащих углеводы и соли хрома. Рейм (Treatment of A strong carbohydrate and chromium waste. Rhame George A.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 10, 405—409 (англ.)

При произ-ве нитей из стеклянного волокна применяют связующие в-ва (крахмал, хромовые соли органич. к-т), которые при последующей промывке нитей попадают в сточные воды (СВ). Состав этих СВ (по основным показателям) на одном из предприятий следующий: БПК 1400 *мг/л*, ХПК 2500 *мг/л*, Cr^{3+} 6,5 *мг/л*. Удовлетворительные результаты очистки этих СВ (совместно с небольшим кол-вом бытовых СВ) были получены в результате предварительной коагуляции их $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$ и последующей очистки их в аэротенке с добавкой нитратов и фосфатов. Для нормальной работы очистной установки необходим постоянный кон-

троль pH поступающих СВ, конц-ии растворенного O_2 в аэротенке и конц-ии грубодисперсных примесей. С. С.

62498. **Опыт применения не содержащей кислорода подземной воды для промышленного и городского водопроводов. Андерс** (Erfahrungen bei der Verwendung sauerstofffreien Tiefenwassers für einen Industriebetrieb und eine Stadtversorgung. Anders Heinz), Wasserwirtschaft, 1955, **45**, № 6, 153—154 (нем.)

Описан случай интенсивного зарастания труб (до 75% сечения) промышленного водопровода (ПВ) после 2-летней эксплуатации. Зарастания состоят из продуктов коррозии Fe и очень незначительного кол-ва солей Ca (~ 1%). В то же время в городском водопроводе (ГВ), использующем ту же воду, коррозионные повреждения и зарастания труб не наблюдались. Это различие объясняется наличием на ГВ установки для обезжелезнения, пройдя которую вода насыщается O_2 и приобретает способность образовывать защитную пленку (состоящую из $Fe(OH)_3$ и $CaCO_3$), препятствующую дальнейшей коррозии. А. С.

62499 К. **Химический контроль на тепловых электростанциях (Вод. режим) (Учебн. пособие для теплотехн специальностей вузов). Пацуков Н. Г., Мартынова О. И.**, М.— Л., Госэнергоиздат, 1955, 336 стр., илл., 9 р. 75 к.

62500 К. **Качество и подготовка воды (Учебник для высших учебных заведений). Изд. 2-е, перераб. Ланда, Карас** (Jakost a úprava vod. Vysokošk. učebnice. 2. přeprac. vyd. Landa Stanislav, Karas František. Praha, SNTL, 1955, 218, 3 s., il., 29,50 Kčs) (чеш.)

62501 К. **Методы анализа производственных и сточных вод пищевой промышленности. Грегр** (Metody k rozborům proyozních a odpadních vod v potravinařském průmyslu. Grégr Vratislav. Praha, SNTL, 1955, 182, 6 s., il., 9, 20 Kčs) (чеш.)

62502 П. **Аппарат для дегазации и умягчения воды** (Appareil pour dégazer et adoucir l'eau) [Karl Klein und Sohn O. H. G.]. Франц. пат. 1059449, 24.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1160 (франц.)]

В корпусе аппарата (А) одна над другой расположены перфорированные перегородки, по которым стекает вода, поступающая в А. В нижней части А находится змеевик (для подогрева воды) и приспособление для подачи реагентов, применяемых при умягчении. М. Г.

См. также: Анализ 61825, 61883, Физ.-хим. основы технологии 60971. Иониты 60654, 61227, 63152. Водоемы и водотоки 61350, 61351, 61354, 63835. Аппаратура и к.-и. приборы 64010. Подготовка воды для пром. надобностей 62017

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

62503. **К вопросу о перспективах развития сланцеперерабатывающей промышленности и задачах научно-исследовательских работ в этой области. Зеленин Н. И., Терехов С. Л.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 5—17

Краткое рассмотрение наиболее важных направлений исследовательских и опытных работ, вытекающих из современного состояния и тенденций развития сланцеперерабатывающей про-сти с учетом особенностей этого развития в СССР. Б. Э.

62504. **Исследование угля. Роз** (Research. Coal. Rose Harold J.), Mining Engng, 1955, **7**, № 3, 282 (англ.)

Спекающийся уголь изучается с точки зрения содержания в нем блестящих, матовых и фюзеновых разновидностей, а также свойств этих разновидностей. Исследуется петрографич. состав, хим. свойства и пластич. состояние угля и различных его смесей. Уголь изучается, как генераторное топливо и как топливо для локомотивных газовых турбин. Некоторые исследования посвящены сжиганию угля в стокерных топках. Продолжаются исследования по полукоксованию и произ-ву жидкого топлива. Исследуется процесс коксования в опытных коксовых печах с электрообогревом и качество получаемого кокса. У. А.

62505. **Неорганическая сера в некоторых австралийских углях. Бам** (Inorganic sulphur in some Australian coals. Balme B. E.), J. Inst. Fuel, 1956, **29**, № 180. 21—22 (англ.)

В угольных пластах с высоким содержанием неорганич. серы пирит обычно встречается в виде микроскопич. агрегатов с размерами менее 0,1 *мм*. Они иногда имеют форму правильных сфероидов, но чаще вытянуты в направлении напластования. Размеры агрегатов меняются от 0 до 150 μ, что весьма затрудняет выделение пиритных включений из угля. Микроскопич. агрегаты пирита обычно сопутствуют витреновым и клареновым углям. Кристаллич. пирит наблюдается в некоторых пластах в виде комбинации кубич. и октаэдрич. форм. Обычно размер кристаллов не превышает 20 μ, доходя в редких случаях до 200 μ. Макроскопич. пирит встречается в виде массивных линз до 100 *мм* в длину и толщиной до 50 *мм*. Обычно пиритные линзы сопутствуют блестящим углям. Небольшие включения кварца и вермикулита обычно ассоциируются с микроскопич. агрегатами пирита. Образования первичного пирита в угле следует, в первую очередь, приписать деятельности анаэробных бактерий, способных восстанавливать сульфат в сульфид за счет различных органич. соединений. H_2S, образуемый при восстановлении сульфата, способен реагировать с $Fe(OH)_3$, давая воду и черный гексагональный минерал триолит (FeS). Последний является источником образования пирита и марказита. Повидимому, марказит образуется при pH 5,8—6,5, а пирит при значениях pH выше 6,5. В. З.

62506. **Исследование углей Кёпера и непосредственное определение кислорода в твердых топливах. Бастик-Моро** (Contribution a l'étude des charbons du Keuper et a la détermination directe de l'oxygéne dans les combustibles solides. Bastick-Moreau Marthe), Ann. mines, 1954, **143**, № 1, 3—44 (франц.)

Исследовались угли Кёпера (УК), по составу промежуточные между лигнитами и углями. Определялся элементарный состав УК, характер S в них, содержание O_2. Проводилась пирогенетич. переработка УК на лабор. установках. Пробы углей окислялись, после чего в них определялся фиксированный кислород. Н. К.

62507. **Определение типов соединений серы в рашинском угле. Кавчич** (The determination of the sulphur linkage in the Raša coal. Kavčič R.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1954, **2**, № 1, 12—13 (англ.)

Для определения содержания различных форм S-соединений в высокосернистом спекающемся рашинском угле (Югославия) был разработан метод, основанный на взаимодействии S-соединений сухого угля с метилиодидом. Тонкоизмельченная проба сухого угля смачивается ацетоном и 0,2—0,4 *см*³ CH_3J, предварительно обработанного ртутью с целью удаления свободного иода. Полученная смесь выдерживается в течение 48—100 час. при 105°, затем охлаждается до комнатной т-ры, обрабатывается абс. ацетоном и высушивается при 105°, после чего в ней определяется содержание S. Определения показали, что более 70% S

рашинского угля находится в форме, невзаимодействующей с CH_3J, т. е. представляют циклич. соединения более тесно связанные с макромолекулой угольного в-ва. Эти факты находятся в хорошем соответствии с предположениями Крейлена о том, что значительная часть органич. S углей характеризуется циклич. структурой. В. З.

62508. **Разница в пробах рашинского угля из различных пластов.** **Лавренчич, Самек** (Verschiedenheiten zwischen Mustern der Raša-Kohle aus verschiedenen Flözen. Lavrenčič B., Samec M.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1954, **2**, № 1, 12 (нем.)

62509. **О свойствах углей, опасных и не опасных по внезапным выбросам.** **Титов Н. Г., Хрисанфова А. И., Канавец П. И., Смирнов Р. Н.**, Химия и технология топлива, 1956, № 1, 43—49

Для исследования углей из 16 пластов Донбасса применялся термографич. анализ, определение микротвердости и теплот смачивания, а также определение перекисных чисел. Показано, что угли отдельных пачек пласта различаются по своим хим., физ. и физ.-хим. свойствам, а также по составу и содержанию в них перекисей (П). При нагревании содержащих П углей наблюдается возникновение экзотермич. эффектов при сравнительно низких т-рах (даже при 36°), что связано с распадом П; последний сопровождается выделением тепла и изменением поверхностных свойств угля и способен вызвать интенсивную десорбцию сорбированного газа по всей массе угля, что может служить одной из причин выброса. Сделан вывод, что наиболее опасными по выбросам должны быть угли с пониженной влажностью и с высоким содержанием П, имеющих низкую т-ру разложения. М. Л.

62510. **Новое в вопросе о строении гумусового угля.** **Ионеску-Сисешти** (Aspecte noi in problema structurii cărbunilor humici. Ionescu-Sisești B.), Rev. Univ. «C. I. Parhon» și Politehn. București. Ser. științ. natur., 1955, № 6—7, 231—239 (рум.; рез. русс., франц.)

Рассмотрена классификация углей по их петрографич. характеристике. Строение углей различных типов: а) ячеистое, для которого характерна способность сильно отражать падающий свет, причем чем выше отражающая способность, тем сильнее уголь подвергнут витритовой карбонизации и тем лучше его качество; б) агломератное, характеризующее низкое качество угля; в) орнаментальное, которое может служить показателем при установлении ступени между бурыми и каменными углями по пропорции между витритовой составляющей и остальной массой угля, а также по оттенку и степени карбонизации; г) минерализованное. Н. К.

62511. **Спекаемость петрографических типов фан-ягнобских углей.** **Фейгельман Х. Е.**, Тр. АН Тадж. ССР, 1955, **41**, 27—35

По петрографич. составу угли сложные и разделяются на две группы: 1) блестящие и полублестящие, отличающиеся повышенной хрупкостью и раковистым изломом, с выходом летучих в среднем 32,3%, и 2) матовые и полуматовые, характеризующиеся отсутствием блеска, зернистостью излома и выходом летучих в среднем 27,9%. Наилучшим спекающимся свойством обладает блестящий комплексно-полосчатый тип угля. Характер кокса зависит от равномерного распределения полуматового угля в гелифицированной массе блестящего. Исследовано 4 пласта №№ 6, 9, 10 и 11 сложного строения, из которых наилучшей спекаемостью обладает пласт № 11, имеющий толщину пластич. слоя 14 *мм*, которая в пласте № 9 доходит до 7 *мм*, а в пласте № 6 до 0. По характеру пластометрич. кривых матовые угли имеют большую усадку и спокойный спад кривой, что характеризует плохую сплавленность кокса. Блестящие угли имеют волнистую кривую, но большая усадка свидетельствует о неоднородности коксового расплава, характеризующей угли невысокой степени метаморфизма. В. З.

62512. **Удельные теплоемкости технологического сланца, сланцевого кокса и сланцевого концентрата.** **Коллеров Д. К., Матвеева Н. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 236—243

Приведены результаты калориметрич. определений удельной теплоемкости технологич. прибалтийского сланца, кокса камерных печей и сланцевого концентрата, полученного методом флотации, при т-рах нагревания навесок до 150°. На основе полученных результатов выведены ур-ния теплоемкостей, рекомендуемые для технич. расчетов. Б. Э.

62513. **Окисление битуминозного угля азотной кислотой.** **Кинни, Оккерт** (Nitric acid oxidation of bituminous coal. Kinney C. R., Ockert K. F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 327—332 (англ.)

Гуминовые к-ты (ГК), входящие в состав макромолекулы угольного в-ва, мало подвержены окислению, в то же время для них характерна некоторая степень нитрования. При интенсивном окислении они становятся бесцветными, растворяются в воде, что может быть объяснено дополнительным образованием карбоксильных групп. Пробы ГК, полученные из спекающегося угля с большим выходом летучих, обрабатывались в течение 1—5 час. 15,6 н. HNO_3 при 120°. Смесь охлаждалась и из нее под вакуумом при помощи KOH отделялась HNO_3. ГК после нитрования получены как в виде бурого осадка, напоминающего исходную пробу, так и в виде р-ра в HNO_3 и воде. С повышением времени обработки резко уменьшается кол-во ГК в твердом остатке, остается примерно постоянным кол-во к-т, растворимых в HNO_3, и растет выход растворимых в воде соединений. Содержание С в нерастворимых ГК с возрастанием времени окисления уменьшается с 61,3 до 47,8%, а в растворимых к-тах остается примерно постоянным и составляет 57,5%. Для выяснения механизма р-ции окисления производилась обработка угля на холоду конц. HNO_3 уд. веса 1,42. Полученный продукт подвергался многократному экстрагированию NaOH и центрифугированию. Повидимому, в данных условиях опыта происходит взаимодействие HNO_3 с ненасыщ. структурами, а также образование нитрофенолов. При более высоких т-рах (70—100°) конц. HNO_3 производит почти полное разрушение макромолекулы угольного в-ва, образуя ГК, растворимые в щелочах и HNO_3. Максим. выход нерастворимых в HNO_3 гуминовых к-т был получен при 15 мин. обработке угля при 110°. В этих условиях 74,5% С угля было превращено в нерастворимые ГК. При увеличении времени обработки кипящей HNO_3 нерастворимые к-ты переходят в коричневые, растворимые в HNO_3 ГК, содержащие около 5% азота. Образование CO_2 и растворимых в воде к-т сопутствует процессу образования ГК, растворимых в HNO_3. Применение конц. HNO_3 в качестве реагента для получения ГК из угля весьма эффективно, поскольку оно дает за 15 мин. больше ГК, чем воздух при 200° за 200 час. В. З.

62514. **Окисление каменных углей в водных растворах.** **Ютнер** (Die nasse Oxydation von Steinkohle. Jüttner B.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 5—6, 70—74 (нем.)

Для окисления под давлением длиннопламенного рурского угля применялась HNO_3. При нагреве до 80° начинается процесс окисления, приводящий к по-

вышению т-ры до 150° и длящийся от 2 до 6 час. После охлаждения получают 18% нерастворимого осадка, а из р-ра выделяют красновато-коричневый порошок смеси карбоновых к-т (выход 70%). Окисление HNO_3 при атмосферном давлении даже для наименее метаморфизированных рурских углей длится неделями и в случае матовых углей протекает медленнее, чем при окислении блестящих углей. Фюзен с трудом окисляется даже при 150° под давлением. Предварительное окисление сухим воздухом длиннопламенного угля незначительно увеличивает выход низкомолекулярных продуктов, в частности бензолкарбоновых к-т, и сильно увеличивает этот выход в случае предварительного окисления жирного угля. Отделение бензолкарбоновых и алифатич. к-т от высокомолекулярных примесей производится путем вторичного окисления, вызывающего разрушение этих примесей. Так было получено 12 вес. % почти чистой пиромеллитовой к-ты. Значительно повышенный выход бензолкарбоновых к-т получен при осторожном нагревании до 130° двойным весовым кол-вом конц. H_2SO_4. Обогащение низкомолекулярными к-тами достигается также при кратковременном нагревании до 220° смеси первичного продукта с водой под давлением. При этом выпадает большая часть высокомолекулярных продуктов с отщеплением CO_2. Диализ, электродиализ с мембранами различной проницаемости и хроматографич. разделение также позволяет успешно выделять бензолкарбоновые кислоты. В. З.

62515. Рентгенографическое исследование торфа. Воларович М. П., Гусев К. Ф., Тр. Моск. торфяного ин-та, 1953, вып. II, 97—111

Приводятся результаты рентгенографич. исследования верхового сфагново-пушицевого торфа от абсолютно сухого до содержащего 66% воды, проведенные в специально сконструированной камере. Торф, содержащий от 66 до 16% воды, имеет кристаллич. структуру, вода в нем является слабо связанной водой набухания и адсорбционной водой. При содержании от 16 до 12% воды (гидратационной) обнаруживается четкая кристаллич. структура торфа и наблюдается решетка типа целлюлозы. При дальнейшей сушке торф теряет гидратационную воду и переходит в аморфное состояние. Б. Э.

62516. Промышленно-генетическая классификация углей Кузнецкого бассейна. Григорьев М. Ю., Подбельский Г. Н., Изв. АН СССР, Отд техн. н., 1956, № 2, 120—131

Классификация ископаемых углей должна содержать параметры, характеризующие степень метаморфизма (выход летучих в-в) и генезис (содержание витренизированных и гелифицированных компонентов), а для промышленной переработки — способность углей давать твердый спекающийся остаток — кокс. По первому признаку угли разбиты на 10 классов, которые отличаются по выходу летучих на горючую массу на 3—5%. В каждом классе углей имеется 10 групп по спекаемости, выраженных в величине пластич. слоя в *мм* и отличающихся друг от друга на 2—3 *мм*. Кроме этого, все угли разбиты на 5 подгрупп по петрографич. типам, характеризующим суммарное содержание витренизированных компонентов в процентах. Каждый тип угля по данной классификации получает трехзначный индекс, где первая цифра обозначает класс, вторая группу и третья подгруппу. В эту классификацию укладываются гумусовые угли (бурые, каменные и антрациты). Окисленные угли выделены в спец. группу. Угли других бассейнов хорошо укладываются в эту классификацию и таким образом может быть составлена единая промышленно-генетическая классификация углей СССР. В. З.

62517. Изображение результатов очистки угля. Хорсли, Уилан (The representation of coal cleaning results, **Horsley R. M., Whelan P. F.**), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1955, **48**, № 514, 74—83 (англ.)

Рассмотрены различные методы изображения результатов процесса обогащения угля. Дан теоретич. разбор факторов, характеризующих процессы обогащения угля: диаграмм распределения по плотности и по размерам частиц; кривых, характеризующих разделение материала; средних кривых; кривых ошибок и ф-л для подсчета эффективности разделения. Библ. 40 назв. М. Л.

62518. Углеобогатительная фабрика в Индии.— (The coal washing plant at West Bokaro, India.—), Mining J., 1954, **242**, № 6192, 475—477 (англ.)

Описана первая в Индии ф-ка для обогащения угля с зольностью 18—22%, производимого в конусе Чанса. При этом получается 3 продукта: 82,5% концентрата с зольностью 14%, 6% промпродукта с зольностью 28% и 11,5% хвостов с зольностью 56%. Промпродукт подвергается дополнительному измельчению и дальнейшему обогащению во втором конусе Чанса. М. Л.

62519. К вопросу о замкнутом цикле воды при флотации на углеобогатительных фабриках. Мозговой В. И., Мильковский М. И., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 3, 405—409

Исследованием отходов флотации углеобогатительной ф-ки установлена возможность использования водн. части отходов для последующих циклов флотации при добавлении недостающего кол-ва флотореагентов. Наиболее эффективными коагулянтами для осветления сточных вод являются $Ca(OH)_2$, $NaOH$ и смеси $Na_3PO_4 + Ca(OH)_2$ и $KAl(SO_4)_2 + Ca(OH)_2$. Б. Э.

62520. Возможность и границы ступенчатой флотации каменного угля для снижения содержания мелкоконкреционных включений пирита. Эртле (Möglichkeit und Grenzen der stufenweisen Steinkohle-Flotation zur Senkung des Gehaltes an feinkonkretionär eingesprengtem Schwefelkies. **Ertle Hans Jürgen**), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 4, 243—247 (нем.)

Приводятся результаты по исследованию ступенчатой флотации каменного угля, позволяющей отделить неорганич. S от угля. Б. Э.

62521. К вопросу об изменении технологических схем на углеобогатительных фабриках с пневматическим методом обогащения в Кузбассе. Григорьев М. Ю., Бородулин В. А., Уголь, 1955, № 5, 40—44

На основании исследования технологич. показателей работы сепараторов УШ-3 и пневматич. отсадочной машины ПОМ-1 установлено, что наиболее эффективно обогащаются верхние классы угля. Эффективность же обогащения мелких классов резко снижается, что влечет за собой ухудшение общего эффекта обогащения. Авторы предлагают полученный с сепаратора УШ-3 концентрат крупностью 13—0 и 6—0 *мм* подвергать повторному обогащению на ПОМ-1 и включать в технологич. схему обогащения углей легкой и средней характеристики обогатимости процесс флотации пыли. М. Л.

62522. Пенообразователи для флотации низкосортных углей. Мейнхуд, Уэлан (Flotation frothers for low-rank coals. **Mainhood J., Whelan P. F.**), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, 133—144 (англ.)

Исследованы алифатич. спирты, алифатич. к-ты, фенолы и сложные эфиры в качестве пенообразователей (П) для флотации обработанных тетралином низкосортных битуминозных углей. Показано, что между флотационной активностью П и образованием и стабильностью пены, а также способностью струи пузырьков к

разделению в водн. р-ре П существует определенная зависимость. Величина изменения поверхностного натяжения не является существенным показателем эффективности П. Наиболее важным фактором для оценки П, применяемых при флотации низкосортных углей, служит соотношение между полярными и неполярными группами в молекуле П. Указано, что хорошие П из класса одноатомных спиртов и к-т должны содержать от 5 до 10 атомов С в молекуле. Оптимальным числом, повидимому, является 8 атомов С. Наличие в молекуле П более одной сильнополярной группы повышает его эффективность. Зависимость между константой диссоциации П и их способностью к пенообразованию не установлена. М. Л.

62523. Метод определения удельного веса и относительной вязкости нестойких суспензий, применяемых при обогащении углей. Геблер И. В., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 144—148

Дан подробный разбор и критика существующих приборов для измерения вязкости (η) тяжелых суспензий, применяемых при обогащении угля. Предложен новый метод одновременного определения уд. веса и относительной η суспензии. Однородность и устойчивость суспензий достигается в корытообразной ванне, внутри которой вращается сетчатый барабан с величиной отверстий сетки 3 *мм*. На наружной поверхности барабана укреплены полосы, служащие для перемешивания суспензии. Ванна соединяется с измерительным цилиндром, в который втягивается 50 *мл* суспензии. Время истечения 50 *мл* суспензии и отдельно — 50 *мл* воды определяется по секундомеру и служит для определения величины относительной η. Вес суспензии определяется по разности весов пустого и содержащего 50 *мл* жидкости цилиндра. Таким образом, в одном опыте одновременно определяется η и уд. вес тяжелых суспензий. Точность метода $\sim 1\%$. М. Л.

62524. Американская обогатительная фабрика. Гилли (An american washery. Gillie Percy), Colliery Engng, 1953, **30**, № 355, 357—364, 368 (англ.)

Описана ф-ка в Западной Виргинии для обогащения угля, трудно поддающегося очистке. Процесс ведется в конусе Чанса, в котором средой для разделения служит суспензия песка; мелкий уголь обогащается на столах Дейстера. Для обезвоживания угля применяются непрерывные центрифуги-фильтры Бёрда. М. Л.

62525. Переработка продуктов коксования каменных углей. Невядомский, Вишневский (Z zagadnień węglopochodnych. Niewiadomski T., Wiszniowski K.), Chemik, 1956, **9**, № 2, 38—43 (польск.)

Состояние и перспективы развития в Польше хим. переработки каменноугольной смолы и сырого бензола. К. З.

62526. Обессеривание углей при коксовании. Лавренчич, Чернич (Beiträge zur Entschwefelung von Kohlen während der Verkokung. Lavrenčič B., Černič S.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, **2**, № 2, 46—47 (нем.)

Поставлены опыты по обессериванию углей разной степени метаморфизма, а также с различным содержанием органич., пиритной и сульфатной серы. При обессеривании в струе водорода более метаморфизированных углей в меньшей степени сказывается соотношение различных форм серы в исходном угле. При продувании перегретого пара значительную степень обессеривания показали бурые угли, что можно объяснить их повышенной реакционной способностью к образованию водяного газа. Степень обессеривания следует связывать с удельной поверхностью кокса, которая при т-ре 600° примерно в 10 раз выше у кокса из бурого угля, чем у кокса из рашинского каменного угля. С повышением т-ры до 600° содержание общей серы при продувании водорода снижается до 20—40% от исходного; дальнейшее повышение т-ры незначительно улучшает результат. Продувание перегретого пара через рашинский каменный уголь при 600° дает не бóльшую степень обессеривания, чем обычное коксование. В. З.

62527. Реологические свойства угля во время коксования. Фицджеральд (Rheological properties of coal during carbonization. Fitzgerald D.), Nature, 1955, **175**, № 4455, 515—516 (англ.)

Описаны вязкостные свойства угля в процессе коксования. Исследованы мгновенные и остаточные сдвиговые деформации угля и явления релаксации. Показано, что при т-рах коксования модуль Юнга в угольных брикетах равномерно повышается до значений $\sim 5 \times 10^9$ *дн/см²*. М. Л.

62528. Химические продукты коксования углей Раватского участка месторождения Фан — Ягноб. Фейгельман Х. Е., Певзнер З. И., Тр. АН Тадж. ССР, 1955, **41**, 3—15

Исследованию подвергались 6 пластов, из которых №№ 6,7 и 9 с зольностью от 5 до 12% и пласты №№ 10, 11 и 13 с зольностью 14—18%. Обогащение проб углей пластов 9,10 и 11 в тяжелых жидкостях привело к уменьшению зольности до 3—5%, серы до 0,39—0,77% и фосфора 0,007—0,02%, что является весьма ценным при использовании углей для коксования. По пластометрич. данным эти угли можно отнести к газовым, но полученный из них кокс по механич. прочности, крупности и форме кусков не соответствует газовым углям. Выход продуктов коксования при т-ре 950° дает кокса 71—75,5% от сухого угля, смолы 4,2—5,5%, сырого бензола 1,06%, газа 13—14%. Кокс малозольный с высокой реакционной способностью и содержанием серы 0,3—0,5%. Содержание фенолов в смоле во фракции до 300° от 6 до 11%, при т-ре коксования 550° оно доходит до 17%. Содержание пиридиновых оснований во фракции до 300° доходит до 5,75% для пробы пласта № 11 и, вообще, оно значительно выше углей Кузбасса. По составу бензола все три пласта мало отличаются друг от друга. Содержание бензольной фракции 55,3—57,7, толуольной 16,4% и ксилольной 6—7%. Коксовый газ содержит до 70% водорода и метана 15—19%. Угли относятся к высокоценному сырью для хим. переработки. В. З.

62529. Получение кокса, содержащего железо, из высокобитуминозных углей. Баркинг, Эйман (Die Herstellung von Eisenkoks aus hochbituminösen Kohlen. Barking Herbert, Eymann Constanz), Stahl und Eisen, 1955, **75**, № 7, 386—391 (нем.)

Приводятся результаты исследований по получению кокса, содержащего Fe, и данные опытов по применению его для металлургич. целей, проведенных как в опытной, так и промышленной доменных печах и показавших его преимущество перед обычным металлургич. коксом. Б. Э.

62530. К теории улавливания нафталина из газа поглотительными маслами и улучшение работы нафталиновых установок. Коларж (Příspěvek k theorii vypírání naftalenu z plynu a zlepšení funkce naftalenovych praček. Kolař Mil.), Paliva, 1955, **35**, № 10, 281—286 (чеш.; рез. русс., нем.)

Рассмотрены зависимости, существующие при улавливании нафталина из городского газа поглотительными маслами. Даны рекомендации по использованию отработанного поглотительного масла, а также по улучшению конструкции и технологич. режима нафталиновых установок на газовых заводах. Н. К.

62531. Номограмма для приведения действительного

объема коксового газа к нормальному. Блох Л. С., Кокс и химия, 1956, № 1, 45—46

62532. Характеристика и свойства высококипящих фракций каменноугольной смолы. Статья 1. Шуба, Снежек (Charakterystyka i własności wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej. Część 1. Szuba J., Śniżek U.), Przem. chem., 1955, **11**, № 10, 579—585 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследованы различные масла из высококипящих фракций каменноугольной смолы, являющиеся сырьем для получения ароматич. соединений, в основном пирена, флуорантена и хризена. Показано, что наиболее пригодным для этих целей является хризеновое масло, а присутствие кислых и основных компонентов отрицательно сказывается на дистилляции масел. Введены новые определения для интервалов т-р кипения масляных фракций для кривых дистилляции. Исследованы некоторые высококипящие фракции смолы с последующей интерпретацией полученных результатов при помощи кривых дистилляций, а также кривых т-р застывания, т-р кипения и уд. весов. Н. К.

62533. Экстрагирование фенолов смолы щелочным раствором фенолята. Кубичка (Extraktion der Teerphenole mit Phenolatlauge. Kubicka Rudolf), Freiberger Forschungsh., 1954, **23A**, 19-26 (нем.)

Щелочные р-ры фенолята (I) способны экстрагировать из смолы значительно больше фенолов (II), чем это соответствует стехиометрич. соотношению NaOH: фенол. Как показали опыты с фракцией буроугольной смолы 70—225°, содержащей 16% **II** и имеющей *d* 0,86, с повышением конц-ии NaOH, из которой получены **I**, с 10 до 40% возрастает содержание **II** в **I**, а также уд. вес и вязкость последних. Наряду с этим возрастает растворимость и других в-в, содержащихся в смоле, напр. пиридиновых оснований и нейтр. масел. Так, при 332% насыщении **I** в нем содержится 9,5% нейтр. масел и 0,568% пиридиновых оснований. Поэтому обесфеноливание (0) рекомендуется проводить I возможно низкой конц-ии, в частности полученным из 10%-ного NaOH. На степень насыщения I фенолами оказывает влияние состав углеводородов, входящих во фракцию смолы. При большом содержании в смоле ароматич. углеводородов степень экстракции **I** сильно снижается. Поэтому высокое насыщение **I** можно ожидать только при О фракции смолы полукоксования. О фракций высокотемпературной смолы этим способом, вследствие высокого содержания в ней ароматич. углеводородов, малоэффективно. На многоступенчатой установке или в колонне с ситчатыми тарелками после О фракции смолы 70—225°, содержащей 15—25% **II**, остается только 0,2—0,8% последних. При этом насыщение **I** составляет 350%. При долгом хранении **I** из них выделяется часть нейтр. масел. Предлагаются три различных способа проведения О с помощью **I** в заводском масштабе; **II**, полученные путем перенасыщения I до 120—140% и очистки полученного I отгонкой с водн. паром, по качеству не отличались от полученных применяемыми способами, но производительность установки по новому методу в связи с меньшим расходом реагентов, возрастает примерно на 25%. Еще больше может быть повышена производительность во втором способе, при этом пиридиновые основания, остающиеся после экстракции **I** легким бензином в кол-ве 0,15—0,30%, удаляются небольшим кол-вом конц. H_2SO_4. Б. Э.

62534. Реакционная способность коксов. Такаги, Нисио (コークスの反應性. 高木香佳, 西尾九二雄), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, **33**, № 325, 264—271 (япон.; рез. англ.)

Исследовалась реакционная способность (РС) кокса для оценки его качества. Для измерения скорости р-ции $C + CO_2 = 2CO$ определялось влияние т-ры, размера частиц кокса, времени р-ции и скорости газа. РС коксов определялась затем в соответствующих условиях. Результаты исследований позволяют предположить, что РС кокса может рассчитываться или примерно оцениваться по основным значениям РС угольных компонентов и составу смеси исходного угля. Н. К.

62535. Обессеривание кокса из рашинского угля. Самек (Entschwefelung von Koks aus der Kohle von Raša. Samec M.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, **2**, № 2, 46 (нем.)

Коксующиеся рашинские угли (Югославия) являются ценным компонентом в угольных смесях для коксования. Однако, высокое содержание серы в этих углях, доходящее до 10%, является серьезным препятствием для их промышленного использования. Проведенные исследования показали возможность обезвреживания значительной части серы путем добавок $CaCO_3$. Напр., при коксовании с 17% мела угля шахты Подлабин, содержащего 7,43% серы, в том числе 6,16% «вредной» серы, содержание «вредной» серы снижается до 0,35%. Естественно, что при этом повышается общая зольность кокса. Существенный эффект дали также опыты понижения сернистости кокса путем тушения его в атмосфере сухого и влажного водорода. Кокс, полученный из того же угля шахты Подлабин, при тушении в струе сухого водорода содержал 4,47% общей S, а при тушении мокрым водородом содержание $S_{общ}$ снижалось до 3,65%. Тушение кокса водородом дает более удовлетворительные результаты, чем коксование в атмосфере водорода. В. З.

62536. Каталитическое окисление фенантрена и антраценовых фракций. Сообщение I. Гофтман М. В., Голуб А. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 5, 507—515

Проводилось окисление фенантрена (**I**) и антраценовых фракций с целью получения фталевого ангидрида (**II**). Катализатором служила плавленная пятиокись ванадия. Оптимальные условия работы устанавливались окислением в паровой фазе чистого нафталина. При 460°, времени контакта ~ 2 сек. и отношении воздуха к испаряемому в-ву ~ 15 *л/г* выход кислых продуктов в пересчете на **II** составил 91 или 79% от теоретического. При окислении чистого **I** оптимальная т-ра 448—449°, отношение воздуха к **I** (в *л/г*) 20 : 1, время контакта 4—6 сек. Выход кислых продуктов в пересчете на **II** 69,8—71,9%. Кислые продукты в среднем состоят из 86% **II** и 14% малеинового ангидрида (**III**). При окислении редистиллированной мытой антраценовой фракции, выкипающей в пределах 310—345°, выход кислых продуктов в пересчете на **I** составляет 112,22%, из них 78,90% приходится на **II**, а остальное на **III**. Кроме этого получается 62,7% антрахинона, от теоретически рассчитанного на содержащийся во фракции антрацен. Кипячением с 5%-ной щелочью и возгонкой получается антрахинон с т. пл. 286°, не дающий депрессии с чистым синтетич. и не уступающий ему по другим показателям. Выход кислых продуктов при каталитич. окислении немытой первой антраценовой фракции составляет 287,51% от теоретически рассчитанного на фенантрен; 188, 14% из них приходится на **II**, а остальное — на **III**. Кроме того получается антрахинон с выходом 42,54%, считая на антрацен. Большой выход кислых продуктов при окислении антраценовых фракций, намного превышающий их выход из чистого **I**, подтверждает положение о целесообразности комплексного использования ряда соединений в смесях для получения одного и того же продукта. Б. Э.

62537. Поглотительное масло как источник сырья для химической промышленности. Груберский (Olej płuczkowy jako źródło surowców dla przemysłu

chemicznego. Gruberski T.), Przem. chem., 1955, 11, № 11, 623—625 (польск.; рез. русс., англ.)

Приводятся результаты исследования фракций каменноугольного поглотительного масла криометрич. методом. Рассматривается возможность выделения из фракций этого масла чистых компонентов: нафталина, 2-метилнафталина, дифенила, аценафтена, дифенилоксида, флуорена. Н. К.

62538. Опыт работы одним сатуратором на газе от четырех батарей. Оловянников Е. Е., Кокс и химия, 1955, № 2, 58—59

Изложены результаты сравнительного обследования, проведенного на Баглейском коксохим. з-де, при пропускании всего коксового газа с четырех батарей через два сатуратора и через один сатуратор. Установлено, что при одном сатураторе получается более устойчивый газовый поток, а потери NH_3, сопротивление сатуратора, унос серной к-ты в аппаратуру бензольного отделения остаются практически теми же, что и при 2-х сатураторах. Н. К.

62539. Физико-химическое исследование низкотемпературной смолы. Гужинская, Маевская, Верле (Z badań nad fizykochemią smoły niskotemperaturowej. Górzyńska J., Majewska H., Werle J.), Przem. chem., 1955, 11, № 10, 575—579 (польск.; рез. русс., англ.)

Приведены физ.-хим. характеристика и состав каменноугольной смолы полукоксования. На примерах дистилляции сырого масла рассмотрена возможность образования азеотропных смесей различных типов; сделана попытка частичного разделения фракций азеотропной дистилляцией с фенолом и уксусной к-той. Отмечено различие между нефтью, низкотемпературной и высокотемпературной смолами с точки зрения образования ими полиазеотропных смесей. Показано, что уксусная к-та образует с мезитиленом азеотропную смесь, кипящую на 0,03° ниже, чем уксусная к-та. Н. К.

62540. Изучение низкотемпературного кокса с помощью рентгеновских лучей. Мацуяма (半成コークスについて. 松山英太郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, 34, № 341, 553—557 (япон.; рез. англ.)

Изучен с помощью микроскопа и измерения диффракции рентгеновских лучей кокс, полученный в вертикальных печах Копперса. Установлено, что при 750° р-ция между водяным паром и коксом протекает в пористом в-ве равномерно, без изменения его объема. Размер кристаллов графита после такой обработки практически не изменяется. При высокотемпературной (1300°) обработке кокса обнаружено, что рост кристаллов прекращается, в то время как в коксе, не обработанном паром, наблюдается этот рост с 10 до 15 Å в направлении вертикали к плоскости основания кристаллов графита. Н. К.

62541. К вопросу о крекинге сланцевой смолы и ее фракций. Зеленин Н. И., Семёнов С. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 4, 161—166

Отмечено, что остатки, получаемые при разгонке смолы прибалтийских сланцев и доходящие до 50—60%, богаты не углеводородами, а кислородосодержащими соединениями. Анализы многочисленных материалов по крекингу показывают, что максим. выходы продуктов по отношению к смоле составляют $\sim$ 25% углеводородов, 30—35% кокса и 30—35% газа. Эти данные, как и данные о механизме и химизме термич. и каталитич. крекинга, указывают на нецелесообразность использования в данном случае крекинга, как метода увеличения выхода легких фракций. Б. Т.

62542. О выделении флуоресцирующих веществ из сланцевых смол. Томсон Н. М., Изв. АН ЭстССР, 1955, № 3, 495—498

Флуоресцирующие в-ва (ФВ) сланцевых смол выделяют путем фильтрации через хроматографич. колонку, состоящую из стеклянной трубки длиной 400 *мм* и диам. 8 *мм*, заполненную кремнеземом. Р-р из 50 *мг* смолы в 1 *мл* C_6H_6 вносят в колонку, которую сверху заливают вазелиновым маслом (ВМ). Через сутки ВМ, прошедшее всю длину колонки, приобретает интенсивную желтую окраску. Через вторые сутки фильтрующееся ВМ имеет слабожелтую окраску, а на третьи сутки совершенно прозрачное ВМ имеет яркую флуоресценцию. Дальнейшее изучение ФВ проводится путем флуоресцентного и адсорбционного спектрального анализа. Преимущество масляных р-рителей перед летучими органич. состоит в том, что они связывают ФВ и сохраняют их продолжительное время. Т. Б.

62543. Исследование смолы газификации савельевского сланца. Додонов Я. Я., Лебедев М. Н., Масленникова Н. П., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 483—484

Кислая часть, извлеченная из смолы, полученной при газификации савельевских сланцев в промышленном газогенераторе на парокислородном дутье, путем обработки петр. эфиром, разделялась на фенолы и асфальтены. Узкие фракции фенолов идентифицировались методом конденсации фенолятов Na с монохлоруксусной к-той и по составу феноксиуксусной к-ты и ее т-ре плавления определялись соответствующие ей фенолы. В фенольной части фракции 165—190° установлено наличие *п*-и *м*-крезолов и 2,-3-метоксифенолов, а во фракции 190—270° найдены 2,-3,-4-метоксифенолы. Б. Т.

62544. О битуминизации керогена сланца — кукерсита. Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А, № 63, 51—64

Исследование процесса битуминизации (Б) кукерситного горючего сланца как необогащенного, так и концентрата, обогащенного центрифугированием в р-ре $CaCl_2$, проводилось в ретортах диам. 20 и 50 *мм* и высотою 125 и 400 *мм* при т-рах 275—380°. Показано, что выход термобитума (ТБ) зависит от т-ры и времени опыта и конструкции реторты. В реторте небольшого размера, обеспечивающей хорошую теплопередачу в тонком слое сланца, наибольшие выходы ТБ — 72,8% получаются при т-ре 380° и коротком периоде нагрева — 1 час. При более низких т-рах (330°) выход ТБ снижается до 48,2% при времени — 132 часа и увеличивается выход летучих продуктов; при этом содержание кислорода в ТБ составляет 5,8% против 7,5% при 380°. Мол. вес и элементарный состав ТБ зависят от условий Б. В начальной стадии процесса средний мол. вес образующегося ТБ равен 600—700 и он содержит 82% С, 10% Н и 7% О. С углублением процесса содержание С повышается, а Н и О понижается, а средний мол. вес сначала увеличивается, а затем снова падает. В случае Б при низких т-рах термич. разложение керогена протекает более селективно, чем при высокой т-ре. При длительной Б разрывается относительно больше кислородных связей, вследствие чего получается ТБ с более низким содержанием О. Установлено, что ТБ состоит из содержащих ароматич. кольца структурных звеньев со средним мол. в. 400—500, соединенных друг с другом кислородными мостиками эфирного типа. Б. Э.

62545. Состояние и перспективы развития техники газификации твердого топлива. Гинзбург Д. Б., Полубояринов Г. Н., Газовая пром-сть 1956, № 1, 12—17

Изложены соображения о путях развития современного газового хозяйства и газификации твердого топлива, связанные с реконструкцией существующих газовых з-дов, изменением некоторых способов перера-

ботки сырья и созданием мощных газогенераторов, работающих на парокислородном дутье с жидким шлакоудалением. Б. Т.

62546. **10 лет эксплуатации завода газификации под давлением в Мосте (Чехословакия).** Яндасек (10 Jahre Erfahrungen des Druckvergasungswerkes in Most. Jandásek Jiři), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 36, 64—81 (нем.)

Краткое описание схемы з-да по газификации бурых углей на парокислородном дутье под давл. 20—22 *ат* в газогенераторах Лурги. Приведены данные по выходам и качеству продуктов газификации и расходным показателям процесса в зависимости от качества местных бурых углей. Вырабатываемый газ теплотворностью 3500—3900 *ккал/нм*^{3} после смешения с газом из з-да гидрирования приобретает теплотворность ~ 4200 *ккал/нм*^{3} и направляется в магистрали дальнего газоснабжения. Н. К.

62547. **Новый газовый завод в Англии.**—(Etruria, Stoke-on-Trent, gasworks.—), Gas J., 1955, **282**, № 4794, 173—179, 181 (англ.)

Описание нового газового з-да в Англии производительностью 226 тыс. *м*^{3} в сутки газа, вырабатываемого коксованием каменного угля в непрерывно действующих вертикальных ретортах. В. К.

62548. **Производство холодного очищенного генераторного газа.** Скотт (The manufacture of cold clean producer gas. Scott W.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1956, **20**, № 1, 1—8 (англ.)

При охлаждении водой генераторного газа (ГГ) из спекающихся углей, значительная часть смолы остается в нем в виде смоляного тумана, от которого газ может быть эффективно очищен в электростатич. смолоотделителях. В случае ГГ оптимальная т-ра смолоотделителя составляет 60—100°, в зависимости от вязкости смолы. Конечное охлаждение ГГ целесообразно проводить орошением водой в холодильниках непосредственного действия, где конденсируются водяные пары и легкое масло. Удаление смолы может также осуществляться путем промывки ГГ легкими фракциями смолы, получаемой в процессе. В этом случае отпадает необходимость в стадии первичного охлаждения ГГ. При произ-ве холодного очищ. ГГ из кокса или антрацита, целесообразно орошение газа водой с последующей механич. или электростатич. очисткой. Теплосодержание ГГ может быть использовано в котлах-утилизаторах, либо для подогрева дутья, подаваемого в газогенератор. Неорганич. соли могут быть удалены из ГГ увеличением кол-ва воды в конечных холодильниках. В. З.

62549. **Изучение процесса синтеза метана в установке с псевдоожиженным слоем катализатора.** Гудков С. Ф., Чернышев А. Б., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 5, 154—156

На лабор. установке изучались р-ции синтеза CH_4 из водяного газа в псевдоожиженном слое мелкозернистого сплавного никелевого катализатора с размером частиц от 40 до 20 μ. Процесс проводился при 320 и 370° и объемных скоростях от 11500 до 58840 *л/л* катализатора в час. Исследования показали, что применение низкой т-ры и больших объемных скоростей снижает значение побочной р-ции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, а высокие объемные скорости газа, кроме того, способствуют выравниванию т-ры по всему слою катализатора. Состав конечного газа, при прочих равных условиях, почти не зависит от кратности циркуляции катализатора. При таком осуществлении процесса есть возможность значительно упростить конструкцию аппаратуры, устранив в реакторе устройства для теплоносителя; подавать в псевдоожиженный слой катализатора газовую смесь без предварительного ее нагрева до т-ры р-ции. Б. Э.

62550. **Определение свободной серы в сероочистной массе (инструкция).** Раковская-Кашинская [Oznaczenie zawartosci siarki wolnej w masach pogazowych (Instrukcja analityczny). Rakowska-Kaszyńska Janina], Prace Inst. celul-papiern., 1953, **2**, № 1, 66—68 (польск.; рез. русс., англ.)

Описан быстрый метод определения содержания «свободной S» (переходящей при обжиге в пиритных печах в SO_2) в сероочистной массе, основанный на экстрагировании ее с помощью CS_2. К. З.

62551. **Температура горения и состав газа.** Вишневский, Сейл, Маркадет (Combustion temperatures and gas composition. Vichnievsky R., Sale B., Marcadet J.), Jet Propuls., 1955, **25**, № 3, 105—118 (англ.)

Обзор (I), разработанных французскими авторами методов расчета теоретич. т-ры (ТТ) горения углеводородов. Приведены расчеты и графики ТТ для CH_4, C_2H_6, C_3H_8, *н*-C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_5H_{10}, C_4H_8, C_3H_6, C_6H_6, C_2H_4, 1-бутина, 2-бутина, метилацетилена, пентина, пентадиена, гексадиена в воздухе для коэфф. избытка в пределах 0,8—1,4. Показано, что наивысшие ТТ соответствуют ацетиленовым углеводородам, а низшие — изопарафинам. Разница ТТ в гомологич. рядах парафиновых и изопарафиновых углеводородов небольшая. Циклопарафины имеют большую ТТ, чем парафины с тем же числом атомов С в молекуле. Найдено, что разница в ТТ между парафинами и ароматич., олефиновыми и диолефиновыми углеводородами составляет не менее 50°. Приведены графики для точного определения состава продуктов горения при т-рах 2000—3000° К. Н. К.

62552. **Исследование горения пылеугольной аэровзвеси при повышенных давлениях.** Третьяков В. М., Теплоэнергетика, 1955, № 10, 38—45

Исследован процесс горения пылевидной аэровзвеси в трубчатой камере диам. 20 *мм* и длиной 1 *м*. Установлено, что при постоянной т-ре выгорания и равном времени пребывания частиц угля в камере горения полнота выгорания аэровзвеси и скорость горения угольной пыли практически не зависят от давления. Экспериментально доказана возможность устойчивого горения аэровзвеси антрацита при давл. до 8 *ат* и значительных тепловых нагрузках. Н. К.

62553. **Определение бензола, толуола и ксилолов в их смесях.** Гжелевский, Цибoровский (Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie. Grzelewski L., Ciborowski S.); Przem. chem., 1955, **11**, № 7, 375—380 (польск., рез. русс., англ.)

Разработан быстрый (продолжительностью 35 мин.) простой метод определения кол-в бензола (I), толуола (II) и ксилолов (III) в смесях с помощью одной разгонки. Построен график для вычисления процентного содержания компонентов. Метод применим к смесям I с 0—18% II и III. Точность метода ± 0,4%. Е. П.

62554. **Об определении дисперсности торфа седиментометрическими методами.** Лебедев К. К., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 122—124

Исследовано растворяющее действие воды на торф при отстаивании водн. суспензии пяти видов торфа в течение 2,5—30 суток. Показано, что кол-во переходящих в р-р в-в зависит как от органич., так и от минер. компонентов торфа, и что искажение результатов особенно ощутимо для малых конц-ий и мелких частиц. Стандартный пипеточный метод для торфа не применим. Рекомендовано внесение соответствующей поправки в результаты, получаемые по более совершенной методике Воларовича и Чураева. И. Г.

62555 П. Способ обогащения шламов — отходов углеобогатительных установок (Verfahren zum Aufbereiten von in einer Aufbereitungsanlage für Kohle anfallenden Schlämmen.) [Westfalia Dinnendahl Gröppel A.-G.]. Пат. ФРГ 932002 22.08.55

Способ обогащения шламов (Ш), являющихся отходами углеобогатительных установок, заключается в том, что в сортировочном цикле Ш со средним размером ~0,1 *мм* разделяется на мелкий и крупный Ш; при этом частички крупнее 0,1 *мм* подвергают флотации, в то время как частички мельче 0,1 *мм* разделяют с помощью масла. Б. Э.

62556 П. Получение брикетов из мелочи, в частности из бурого угля, при помощи штемпельных прессов, с воздействием на процесс загрузки. Фишер (Verfahren zur Herstellung von Briketts aus feinkörnigem Gut, insbesondere Braunkohlenbriketts, mittels Brikettstrangpressen durch Beeinflussung des Füllvorganges. Fischer Heinrich) Пат. ГДР 11012, 21.12.55

Создающееся в рабочем пространстве ленточных брикетных прессов избыточное давление за счет сжатия воздуха, находящегося в загрузочной воронке, приводит к ухудшенному прессованию брикетируемого материала, а также вызывает существенный унос пыли и мелочи. Для улавливания уносимого материала приходится устанавливать мультициклоны или мокрые обеспыливатели. Во избежание указанных явлений предлагается отводить воздух, сжимаемый при прессовании, в замкнутое пространство, представляющее складчатый баллон из воздухо- и пыленепроницаемого материала. При обратном ходе штемпеля баллон сжимается и выбрасывает воздух в атмосферу. На отводе из загрузочной воронки предусматривается устройство спец. затвора жалюзийного типа. Для уменьшения потерь пыли и мелочи также предусматривается устройство в сальнике штемпеля лабиринтного уплотнителя с подачей дозируемого кол-ва воздуха. Таким образом достигается уменьшение потерь брикетируемого материала, отпадает необходимость в пылеуловительных устройствах, улучшается процесс заполнения канала пресса. В. З.

62557 П. Аппаратура для перегонки бурых углей. Ликкен (Apparatus for producing lignite fuel product. Lykken Henry G.). Пат. США 2708654 17.05.55

Аппаратура для перегонки бурых углей, состоящая из двух последовательно соединенных, установленных с небольшим наклоном, вращающихся печей, каждая из которых имеет рубашку для обогрева дымовыми газами. Вторая печь разделена внутри по средине длины на две нагревательные зоны. Образующиеся продукты перегонки выводятся отдельно из первой печи и из 1-й и 2-й зон второй печи; дымовые газы из рубашки первой печи также имеют отдельный вывод. Перерабатываемое топливо загружается в первую печь, проходит ее, перегружается во вторую печь и проходит последовательно обе нагревательные зоны ее. Приведена схема установки. В. К.

62558 П. Способ улавливания из газов аммиака, цианистых соединений, углекислоты, сероводорода и других летучих веществ. Шмидт (Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak, Cyanverbindungen, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Stoffen aus Gasen. Schmidt Josef) [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 929807, 4.07.55

Способ улавливания водой NH_3, CO_2, H_2S, HCN-соединений и других летучих в-в из газов, отличающийся тем, что требуемая для улавливания чистая вода получается при конденсации водяного пара, применяемого для отгонки как летучих в-в из водн. р-ров на том же з-де, так и при отгонке бензола, бензина, газойля и др. из поглотительных жидкостей. В качестве источника воды может служить также отработанный машинный пар. Н. К.

62559 П. Перегонка горючих сланцев в две стадии в присутствии водорода. Смит, Мейсон, Бландинг, Хеммингер (Distillation of oil-bearing minerals in two stages in the presence of hydrogen. Smith Lloyd B., Mason Ralph Burgess, Blanding Forrest H., Hemminger Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2694035, 9.11.54

Процесс получения сланцевой смолы из тонкоизмельченного горючего сланца заключается в контактировании сланца в реакционной камере при 340—395° с газом, содержащим значительные кол-ва водорода (170—280 *н м³* на 1 *т* сланца) в течение 5—15 час. до начала получения масла. Затем сланец, обработанный H_2, перегоняют в реторте, также в присутствии H_2, при т-ре 425—505° в течение 1—5 час. Для получения значительно большего выхода смолы из сланца, чем при ведении процесса в алюминиевой реторте Фишера, процесс проводится при повышенном давлении, как в первой ступени в реакционной камере, так и во второй ступени в реторте. И. Ш.

62560 П. Метод сухой перегонки или газификации твердого топлива. Фишер (Verfahren zum Entgasen und/oder Vergasen fester Brennstoffe. Fischer Albert) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 929866, 4.07.55

Метод сухой перегонки и (или) газификации пылевидного или кускового топлива во взвешенном состоянии с подводом в реакционную камеру тепла путем частичного или полного окисления топлива O_2 или O_2-содержащими газами и (или) путем нагрева циркуляционного газа. Метод отличается тем, что в реакционном пространстве в качестве теплоносителя во взвешенном состоянии применяется огнеупорный, инертный, пылевидный или кусковой твердый материал в таких условиях, чтобы избежать уноса значительного его кол-ва из реакционного пространства. В качестве такого теплоносителя рекомендуется применять огнеупорные окислы, огнеупорные строительные материалы или металлы (также их окислы). Н. К.

62561 П. Получение городского газа. Шапли (Production of domestic gas. Shapleigh James H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2707147, 26.04.55

В непрерывном процессе получения городского газа предложено жидкие углеводороды и газ-окислитель пропускать через каталитич. зону, заполненную катализатором дегидрогенизации, в которой поддерживается т-ра 650—1090° с помощью тепла, подводимого извне дымовыми газами; продуктами р-ции в основном являются H_2 и CO. Кроме того, жидкие углеводороды, газ-окислитель и часть продуктов каталитич. процесса пропускают через некаталитич. зону, в которой поддерживается т-ра от 370 до 1090° также с помощью подводимого извне тепла дымовых газов; при этом жидкие углеводороды фракционно испаряются, образуя: 1) газообразную неконденсируемую фракцию с большим отношением H/C, чем в сырье, и 2) конденсируемую фракцию с меньшим отношением H/C, чем в сырье. Продукты из каталитич. зоны смешивают затем с газообразными продуктами некаталитич. зоны, получая городской газ с теплотворностью от 2700 до 12 400 *ккал/м³*. Дана схема процесса. Н. К.

62562 П. Способ получения водяного газа. Петцольд (Verfahren zur Herstellung von Wassergas. Paetzold Hans). Пат. ГДР 9302, 7.03.55

Предложен способ газификации измельченного топлива в водяной газ без применения кислорода, отличающийся тем, что топливо сначала газифицируется

в газогенераторе с кипящим слоем (типа газогенератора Винклера) с получением низкокалорийного газа и затем переводится нагретым в газогенератор водяного газа, где газифицируется водяным паром; неиспользованное здесь топливо снова возвращается в первый газогенератор. Приведена схема газогенератора. В. К.

62563 П. Способ получения из буроугольных масел связующих для дорожного строительства и защитных покрытий. Клейнерт, Ридель (Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für Straßenbau und Bautenschutz aus Braunkohlenteerölen. Kleinert Herbert, Reidel Walter), Пат. ГДР 7902, 14.08.54

Способ получения связующих из буроугольных масел, отличающийся: 1. проведением полимеризации масла в присутствии окислителя (напр., $KMnO_4$) при т-ре ~ 70° без или в присутствии катализаторов (напр., Cu или др. металла), при перемешивании и непрерывном отводе реакционной воды; 2. добавлением к продукту до или после полимеризации высушенного, тонкоизмельченного, богатого битумом бурого угля или битумного экстракта из бурого угля. В. К.

62564 П. Состав для дорожных покрытий. Ильвескорпи (Paving composition. Ilveskorpi Martti), Канад. пат. 505558, 7.09.54

Предложено при изготовлении дорожных покрытий из гравия, щебня, песка и т. п. материалов, с применением в качестве связующих смолы, пека, асфальта, гудрона, битума и т. д., использовать в качестве эмульгатора остаток от сжигания сульфатных щелоков (т. пл. 30—60° или выше) в кол-ве 5—7% от общего веса битума и воды. В. К.

62565 П. Подогрев измельченного угля (Preheating comminuted coal) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 162372, 21.04.55

Способ быстрого подогрева измельченного угля до высокой т-ры перед гидрогенизацией, без изменения его хим. и физ. свойств; по этому способу уголь, не более 10% частиц которого имеют диам. $< 5\ \mu$ и не более 10% — диам. > 2 *мм*, суспендируют в потоке инертного газа при 400—1200°. Период нагрева составляет 0,1 сек.— 1 мин. и подбирается таким образом, чтобы нагрев закончился до начала размягчения или коксования мелких частиц угля. Нагрев осуществляется с помощью тепла инертного газа. Н. К.

62566 П. Получение активированного угля. Ворхис (Process for preparing activated carbon. Voorhies Alexis, Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721184, 18.10.55

Способ получения активированного угля улучшенного качества, не дезактивирующегося при контакте с углеводородными смесями, содержащими полимеризующиеся компоненты. Углеродистый материал контактируется с водяным паром при 480—870°, а затем обрабатывается водородом, причем последний пропускается со скоростью 0,6—3 $м^3$/*час. кг* углерода в течение 0,25—4 час. при давлении не выше атмосферного и т-ре 200—540° (260°). Н. К.

62567 П. Способ улавливания органических кислот и парафинового тумана из горячих газов, преимущественно синтез-газов. Шмидт (Verfahren zur Entfernung von organischen Säuren und Paraffinnebeln aus heissen Rohgasen, insbesondere Synthesegasen. Schmidt Josef) [Fa. Carl Still.]. Пат. ФРГ 925228, 17.03.55

Способ улавливания разб. щелочью органич. к-т и парафинового тумана из горячих сырых газов, особенно синтез-газов, отличающийся тем, что газ, преимущественно под повышенным давлением, в противоточных промывателях подвергается совместной промывке щелочью и промывным маслом, получающимся в виде конденсата при охлаждении газа до нормальной т-ры. Промывка щелочью, а еще лучше и промывным маслом производится при т-ре газа выше его точки росы. При применении колонны в верхнюю часть ее подается промывное масло, в нижележащую часть — р-р свежей щелочи и в нижнюю часть колонны — циркулирующий р-р щелочи. При охлаждении циркулирующего р-ра щелочи удаляется часть тепла сырого газа. В процессе щел. и масляной промывки газ охлаждается почти до его точки росы с добавлением при этом промывного масла. Даны схемы аппаратуры. С. Г.

62568 П. Способ улавливания сероводорода и аммиака из горючих газов. Шён (Verfahren zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Brenngasen. Schön Erich), [Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931064, 01.08.55

Способ последовательного улавливания H_2S и NH_3 из горючих газов и переработки этих в-в в щелок $(NH_4)_2S$ состоит в том, что обогащенная аммиаком жидкость нейтрализуется, затем используется в качестве поглотительной жидкости для селективного выщелачивания H_2S, после чего выпаривается до определенной конц-ии. Выделяющиеся при нейтр-ции NH_3 пары подводят обратно к неочищ. газу. Для улавливания аммиака используется свежая вода или конденсат ступени предварительного охлаждения. Задача изобретения состоит в том, чтобы из промывных вод регенерировать H_2S и NH_3 с целью получения достаточно конц. аммиачной воды, используемой для селективного улавливания H_2S и произ-ва обогащенного $(NH_4)_2S$ щелока. Дана схема установки и описан принцип ее работы. Приведен пример, поясняющий принцип рекомендуемого метода. Б. Т.

62569 П. Усовершенствование процесса удаления углерода из смесей. Ран (Perfectionnements à un procédé pour l'élimination du carbone d'un mélange. Rahn Henry W.) [Colombia Southern Chemical Corp.]. Франц. пат. 1076366, 26.10.54, [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 474 (франц.)]

Для удаления углерода из его смесей с BaO, содержащих эту последнюю в кол-ве > 90 вес. %, смесь сжигают в токе газа, содержащего O_2 в кол-ве меньшем, нежели воздух ($<$15 об. %). Е. П.

62570 П. Способ обессеривания газов сухой перегонки угля (Procédé de désulfuration des gaz de distillation de charbon) [E. J. Collin Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1070998, 20.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 746 (франц.)]

Поток газа разделяют на 2 части. Первую обессеривают в замкнутом цикле аммиачной водой. Вторую освобождают от большей части H_2S при помощи продуктов, конденсированных из газа. Продукты, выделенные из 2 промывателей, обрабатывают для отделения H_2S в обычной установке для удаления к-т. Е. П.

62571 П. Метод удаления органических сернистых соединений из коксовых и других технических газов. Рёден, Ханиш (Verfahren zur Entfernung der im Koksofengas und anderen technischen Gasen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen. Roelen Otto, Hanisch Franz) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 929265, 23.06.55

При очистке коксовых и других технич. газов от органич. S-соединений при т-ре 200—500° (лучше при 400—450°) на Cu-катализаторе предложено газы обрабатывать сначала на этом катализаторе, а затем при 200° или выше сероочистной массой, содержащей окиси и гидроокиси Fe с добавкой не менее 10% карбоната щел. металла. Пример: р-р $Cu(NO_3)_2$ смешивали с кизельгуром (на 100 ч. Cu 50 ч. кизельгура) и обрабатывали эквивалентным кол-вом р-ра Na_2CO_3; осадок промывали, сушили и обрабатывали при 300° водородом. Полученный катализатор помещали слоем 20 *см*

в трубку с внутренним диам. 16 *мм* и пропускали через него при т-ре 490° со скоростью 100 *л/час* коксовый газ, предварительно очищ. обычными методами от неорганич. S-соединений; затем газ пропускали через очистную массу, содержащую 10% Na_2CO_3. Содержание S снизилось с 11,0 до 0,1 *г*/100 *м*³. Н. К.

62572 П. Метод тонкой пылеочистки газов (коксовых, доменных). Ширп (Verfahren zum Feinentstauben von Gasen, insbesondere von Koks-und Hochofengasen. Schirp Aloys). Пат. ФРГ 925005, 10.03.55

Метод очистки газов в мокрых вращающихся пылеуловителях, отличающийся тем, что фильтр смачивается глицерином или смесью гликоля и воды. Вращающийся в вертикальной плоскости фильтр и шнек, служащий для удаления уловленной пыли, приводятся в движение одним мотором. Даны эскизы аппарата. Н. К.

См. также: 61902, 61915, 61916, 62005, 64017, 64025

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

62573. Польская газовая промышленность за 10 лет народной власти. Эпштейн (Gazownictwo polskie w okresie 10-lecia władzy ludowej. Epsztejn Adam), Gaz, Woda, techn. sanit, 1954, 28, № 7, 198—201 (польск.)

Описано развитие газовой пром-сти в Польше в 1944—1954 гг. и намечены перспективы дальнейшего развития. S. A. Sommer

62574. О направлении развития газобензиновой промышленности. Халиф А. Л., Еременко В. С., Газовая пром-сть, 1956, № 1, 36—40

Рассматриваются основные направления использования попутных газов нефтяных месторождений и новые элементы, внесенные в промышленные методы извлечения газового бензина и сжиженных газов путем масляной абсорбции, адсорбции на твердом адсорбенте и низкотемпературной конденсации и ректификации. Б. Э.

62575. Развитие нефтехимической промышленности в Японии. Маккинтош, Стейнер (Petroleum-chemical developments in Japan. Mackintosh C. F. M., Steiner H.), Petrol. Times, 1955, 59, № 1521, 1189 (англ.)

Сообщается о планируемых в Японии на ближайшие годы масштабах произ-ва различных хим. продуктов из нефтяного сырья. В. К.

62576. Применение метода адсорбционной хроматографии для разделения и исследования смолистых веществ нефти. Сергиенко С. Р., Бедов Ю. А., Тетерина М. П., Делоне И. О., Давыдов Б. Э., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 171—181

Проведено разделение и исследование смолистых веществ грузинской, небитдагской, туймазинской и ромашкинской нефтей. Первоначально разбавлением в 40-кратном объеме пентана выделялись асфальтены, а р-р смол и углеводородов пропускался через адсорбент. Наилучшим адсорбентом оказался силикагель АСК с величиной зерна 0,37—0,20 *мм*. Адсорбированные смолы вытеснялись последовательно: четыреххлористым углеродом, бензолом, ацетоном и спирто-бензольной смесью (1 : 1). Полученные фракции смол характеризовались по элементарному составу, мол. весу, иодному числу, кислотности и люминесценции. Для более глубокого расчленения фракций смол они разделялись с помощью фенола. Исследование показало, что смолы разных нефтей заметно различаются между собой как по колич. соотношению фракций, так и по свойствам и элементарному составу последних. В смолах всех исследованных нефтей наблюдается закономерное падение содержания углерода и нарастание содержания водорода, кислорода и серы и отношения С : Н при последовательном переходе от первой фракции к последней. Закономерное изменение наблюдается и для остальных исследованных свойств фракций, что указывает на заметное различие между фракциями смол. Приводятся цветные фотографии люминесцентного свечения бумажных хроматограмм р-ров смол и дается подробное описание картины люминесценции. Б. Э.

62577. Исследование группового состава высокомолекулярных углеводородов нефти при помощи адсорбционной хроматографии. Сергиенко С. Р., Михновская А. А., Тр. комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 162—170

С помощью адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК исследовался групповой углеводородный состав откеросиненной ромашкинской нефти девонских отложений, выкипающей выше 325°, а также катализатов, выкипающих выше 200°, полученных при крекинге над алюмосиликатным катализатором парафино-нафтеновой (ПНЧ) и ароматич. частей (АЧ) остатка нефти, выкипающего > 325°. Разделение остатка на ПНЧ и АЧ производилось на силикагеле. Ни керосин, ни ПНЧ остатка, ни АЧ остатка не содержат заметных кол-в ароматич. углеводородов (АУ) с числом циклов, превышающих 2. В то же время в катализате, выкипающем в пределах 200—370°, полученном из ПНЧ остатка содержится 19% полициклич. АУ, а в катализате (200—370°), полученном из смеси ПНЧ и АЧ, остатка — 25,4%. Это свидетельствует о конденсации в присутствии алюмосиликатов моно- и бициклич. АУ в полициклич. Наибольшее кол-во сернистых соединений в продуктах прямой перегонки нефти находится во фракциях, содержащих бициклич. АУ (4,3% серы), а в продуктах каталитич. крекинга во фракциях полициклич. АУ (3,07%). Б. Э.

62578. Исследование агрессивных компонентов туймазинской девонской нефти. Маракаев А., Ефимова А., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1955, № 3, 21—27

Изучалось поведение S-соединений, содержащихся в девонской нефти и получаемых из нее нефтепродуктах, при крекинге последних, а также исследовалось изменение состава солей в этой нефти при обессоливании. Термич. воздействию на лабор. крекинг-установке непрерывного действия при 300—500° и давл. 30 *ат* подвергались фракции 205—294° и 276—365° туймазинской девонской нефти и сама нефть, содержащая 1,787% серы. Опыты с последней проводились также и при атмосферном давлении. Время пребывания в зоне р-ции составляло 3—4 мин. При 300° уже происходит незначительное разложение сернистых соединений с образованием H_2S, а при т-рах крекинга содержание его в продуктах резко увеличивается — при 500° и атмосферном давлении 23,1% сернистых соединений превращается в H_2S. Показано, что при обессоливании нефти хлориды кальция и магния труднее удаляются из нефти, чем хлорид натрия, поэтому после обессоливания содержание суммы хлоридов кальция и магния увеличивается с 30 до 70%, в результате чего, несмотря на глубокое обессоливание нефти, остающиеся в ней легко гидролизируемые хлориды кальция и магния являются источником значительной коррозии аппаратуры. Б. Э.

62579. Влияние смолистых соединений на скорость автоокисления крекинг-керосинов. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 12, 1332—1338

Изучалось влияние на автоокисление крекинг-керосинов продуктов, накапливающихся в топливе в процессе его автоокисления. Для этого из крекинг-керосинов, полученных из нефтей 1-го и 2-го Баку, выделялись: смолы кислого характера, (СКХ), смолы нейтр. характера (СНХ), соединения фенольного типа (ФС), к-ты и оксикислоты (ОК). Выделенные и охарактеризованные соединения добавлялись к исходным крекинг-керосинам. Влияние добавок к крекинг-керосинам на склонность последних к окислению оценивалось по поглощению кислорода, по изменению кислотного числа и фактич. смол при окислении топлива в течение 2,5 час. кислородом воздуха при 125°. Показано, что СКХ и ОК являются сильными инициаторами автоокисления топлива, а СНХ в кол-вах, обнаруженных в топливах, оказывают тормозящее влияние на р-цию автоокисления, причем эффект торможения возрастает с увеличением их кол-ва в топливе. ФС, присутствующие в крекинг-керосинах 1-го и 2-го Баку, оказывают незначительное тормозящее влияние на автоокисление топлив. Приводится методика выделения продуктов окисления из крекинг-керосинов. Б. Э.

62580. **Исследование верхнего погона, полученного при низкотемпературном окислении керосина. Торгашина З. И., Васильев С. Ф.** (До дослідження верхнього погону, одержанного при низькотемпературному окисленні гасу. Торгашина З. І., Васильєв С. Ф.), Наук. зап. Черніветськ. ун-ту, 1955, **11**, 85—90 (укр.; рез. русс.)

Исследованием верхнего погона, получающегося в кол-ве 40% при окислении краснодарского керосина кислородом воздуха при 150—160°, установлено наличие в нем карбонильных и карбоксильных производных жирного и ароматич. рядов (до 2,5%). Были выделены и идентифицированы октанкарбоновая ($C_9H_{18}O_2$) и фенилметилуксусная ($C_9H_{10}O_2$) к-ты и альдегиды — диметилоктеналь и додеканаль. После выделения из окисленного продукта карбоновых к-т и альдегидов содержание кислорода в остатке снизилось до 0,21% (против 2,72%), что указывает на незначительное содержание в продуктах окисления таких соединений как спирты и эфиры. Б. Э.

62581. **О температурах образования и превращения нефти. Миронов С. И., Гальперн Г. Д., Колбановский Ю. А.**, Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 667—668

На основании данных по углеводородному составу подсчитаны равновесные т-ры для 32-х нефтей, на основании которых рассчитана средняя т-ра для этих нефтей, равная ~ 170°. Расчет т-р производился по приближенным ф-лам для систем циклогексан — метилциклопентан; метилциклогексан — этилциклопентан; *н*-гексан-2- и 3-метилпентаны, 2,2- и 2,3-диметилбутаны; *н*-гептан-2,2-, 2,4- и 2,3-диметилпентаны, 2- и 3-метилгексаны, 3,3-диметилпентан, 2,2,3-триметилбутан, 2-этилпентан. Б. Э.

62582. **Увеличить отбор светлых нефтепродуктов на действующих заводах. Овчинников Б. Н., Верещагин А. Н.**, Нефт. х-во, 1954, № 10, 53—57

Реконструкцией комбинированной установки, представляющей сочетание прямой перегонки с крекингом, путем сокращения доли крекинга и увеличения доли прямой гонки, удалось увеличить отбор светлых продуктов с 57 до 64%, из них дизельного топлива с 14 до 25%. Производительность установки при этом повысилась на 15,5%. Процесс крекинга частично перенесен из печей в испаритель. Последний используется в качестве реакционной камеры для легкого крекинга тяжелых фракций мазута с образованием сырья для глубокого крекинга. При таком методе работы основное кол-во кокса — 87,2% отлагается в испарителе, а в печи легкого крекинга всего 4,8%, что позволяет на 40% увеличить пробег установки. Качество получаемого дизельного топлива отвечает по всем показателям марке Л (ГОСТ-305-42). Л. П.

62583. **Пути улучшения работы установок АВТ. Жадановский Н.**, Новости, нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 6, 3—8

Разработан ряд мероприятий для улучшения работы установок АВТ, направленных на максим. использование внутренних резервов. Использование змеевика теплоносителя для подогрева отбензиненной нефти позволило увеличить производительность установок на 5—7% и получить большую экономию. Осуществлены: 1) вакуумная перегонка мазута на топливных АВТ без-подогрева его в печи с использованием последней для подогрева отбензиненной нефти; 2) ремонт конденсатора атмосферной колонны и испарителя без остановки атмосферной части установки; 3) использование газов установки АВТ в топках печи; дополнительная обвязка холодильника гудрона; 5) сокращение расхода реагентов для предотвращения хлористоводородной коррозии путем совместного применения кальцинированной и каустич. соды. Б. Э.

62584. **Влияние ароматических углеводородов с конденсированными циклами на каталитический крекинг алканов, цикланов и алкенов. Обрядчиков С. Н., Соскинд Д. М.**, Нефт. х-во, 1955, № 6, 72—78

Влияние ароматич. углеводородов с конденсированными циклами (I) на каталитич. крекинг изучалось на примерах следующих смесей: фракция алканов с т. кип. 192—250° + нафталин; фракция алканов с пределами выкипания 249—310° + декалин + нафталин + + α-метилнафталин; фракция диизобутилена с α-метилнафталином. Опыты проводились на установке проточного типа со стационарным алюмосиликатным катализатором при т-ре 500°, объемной скорости 0,98—1,0, продолжительность крекинга 60 мин. Концентрация I в смеси варьировала в пределах: 0, 10, 20, 30, 50 и 100 вес. %. Установлено, что I тормозят скорость каталитич. разложения неароматич. соединений; наиболее сильно тормозящий эффект сказывается на образовании газа и жидких продуктов разложения с низким мол. весом. Выход продуктов разложения понижается с увеличением содержания I, причем особенно резко в области небольших конц-ий. Тормозящее действие I уменьшается с повышением т-ры. Наиболее сильно тормозится разложение алканов, меньше цикланов и еще меньше алкенов. При крекинге алканов и цикланов с добавкой I, выход кокса ниже, чем можно было ожидать, руководствуясь правилом смешения, а при крекинге алкенов несколько выше. Торможение разложения обусловлено адсорбционным вытеснением неароматич. соединения с активной поверхности катализатора устойчивыми I и продуктами их превращения, прежде всего коксом. Б. Э.

62585. **К вопросу о методике проведения автоклавных опытов по гидрогенизации углеводородов. Вишневский Н. Е., Майоров Д. М.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 391—401

При гидрогенизации углеводородов с суспендированными катализаторами, проводимой в автоклавах с мешалками или в качающихся или вращающихся автоклавах, необходимо учитывать критич. свойства в-в. В условиях т-ры, превышающей критич. т-ру для гидрируемого углеводорода, процесс протекает в паровой фазе, в результате чего не обеспечивается необходимый контакт углеводородов с катализатором. Аналогичное положение имеет место и при гидрировании мазутов, смол и углей, когда исходные в-ва находятся в жидкой фазе, а конечные продукты полностью или частично — в паровой. По мере превращения сырья уровень реа-

гирующей жидкости будет понижаться, в связи с чем ухудшатся температурный и гидравлич. режимы автоклава. Когда исходное сырье остается в жидкой фазе, а продукты р-ции переходят в паровую, необходимо применять кол-во сырья, обеспечивающее для оставшихся в жидкой фазе реагирующих в-в требуемый контакт с катализатором. Авторы считают, что гидрогенизацию углеводородов надо проводить в реакторах с организацией струи пара и газа, имеющей некоторую скорость относительно неподвижного катализатора или же в реакторах с «кипящим» слоем катализатора. Б. Э.

62586. Хроматографический метод разделения продуктов крекинга углеводородов. Медведева Н. И., Торсуева Е. С., Тр. комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, **6**, 88—96

Произведено разделение газообразных углеводородов ($CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4 + C_3H_8 + C_3H_6$) методом термохроматографии, заключающегося в одновременном движении печи с разными зонами нагрева и тока «растворителя» (воздух, азот) вдоль адсорбционной колонки, на которую нанесена подлежащая разделению смесь. На выходе из колонки отдельные компоненты смеси фиксировались газовым интерферометром. Применяемый метод позволяет разделять даже смеси, содержащие большой избыток одного из компонентов. Сочетанием хроматографич. метода с радиохимич. удается проверить чистоту отдельных компонентов после разделения смеси углеводородов, для чего каждый углеводород в отдельности сжигается до CO_2, который переводится в $BaCO_3$ и из последнего приготовляются образцы для измерения активности на счетчике. Приводятся схемы и описание установок для термохроматографич. разделения углеводородов, а также объемнохроматографич. разделения, предложенного Д. А. Вяхиревым. Б. Э.

62587. Применение гидроочистки для улучшения качества нефтепродуктов. Паттерсон, Джонс (Hydrofining's use in product improvement. Patterson A. C., Jones M. C. K.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 24, 92—94 (англ.)

Обзор. Процесс гидроочистки находит все более широкое применение для получения различных нефтепродуктов повышенного качества, причем процент S, напр., для бензинов прямой гонки снижается с 0,12 до 0,01, для легкого крекинг-лигроина с 0,18 до 0,02, для тяжелого — с 0,24 до 0,07, в керосинах с 0,55 до 0,02, в маслах с 0,26 до 0,12 по сравнению с 0,22% при кислотной очистке. Значительно улучшаются и другие характеристики обработанных продуктов. Е. П.

62588. Обессеривание нефтепродуктов, вырабатываемых из высокосернистых нефтей. Крупа, Масярчик, Пальчевский (Odsiarczanie produktów naftowych otrzymywanych z rop wysokosiarkowych. Krupa Marian, Masiarczyk Helena, Palczewski Jan), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 3, 72—76 (польск.)

Рассмотрены практикуемые ныне в Польше способы обессеривания нефтепродуктов, получаемых из высокосернистых нефтей, а также способы, рекомендуемые к внедрению: каталитич. обессеривание бензина с применением отбеливающих глин или бокситов, экстрагирование меркаптанов содовым р-ром в присутствии метанола и др. К. З.

62589. Улучшение качества сырья путем гидрообессеривания. Мак-Афи, Монтгомери, Херш, Хорн, Саммерс (Gulf HDS process upgrades crudes. McAfee Jerry, Montgomery C. W., Hirsch J. N., Horne W. A., Summers C. R. Jr.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 5, 156—162 (англ.)

Приведены данные о работе опытной установки производительностью 8 $м^3$ сырья в сутки по каталитич. обессериванию под давлением водорода нефтей из восточного Техаса и Кувейта, мазута от вакуумной перегонки последней и смеси мазута (71,2%) с высокосернистой фракцией газойля каталитич. крекинга с т. кип. 210—355° (28,8%). Установка работает с неподвижным слоем катализатора при 370—480°, давл. 35—70 *ат*, объемной скорости 0,5—2,0 *л/л* катализатора в 1 час скорости циркуляции H_2 0,4—1,8 $м^3/л$ сырья. Рабочий цикл от 4 до 24 час. В качестве катализаторов применяются металлы на носителях, допускающие регенерацию (выжиг кокса) воздухом и устойчивые к отравлению тяжелыми металлами. В зависимости от сырья и условий ведения процесса суммарное содержание S снижается на 80—90%, выход остаточных фракций (т. кип. $> 370°$) более чем на 60% с одновременным уменьшением в них содержания кокса. Расход H_2 при этом составляет от 0,04 до 0,21 $м^3/л$ сырья и отложение кокса на катализаторе 1,6—6,4 вес. % на сырье. В. Щ.

62590. Добавки, улучшающие дистиллатные топлива. Бендер, Бертоллетт (Additives improve distillate fuels. Bender R. O., Bertolette W. de B.), Fueloil and oil heat, 1955, **14**, № 3, 63—66 (англ.)

Добавки могут применяться для сохранения цвета топлив, уменьшения шламо- или смолообразования, улучшения фильтруемости долго хранившегося топлива, снижения т-р помутнения и застывания, предупреждения корродирующего действия и улучшения сгорания топлив. Применение пассиваторов металлов и некоторых алкиламинов способствует сохранению цвета. Образование нерастворимых органич. осадков, которые вместе с водой и ржавчиной закупоривают топливные фильтры и тонкие трубопроводы, в течение многих лет лимитирует применение крекинговых топлив. Вредное влияние шламообразования может быть уменьшено с помощью диспергирующих добавок; исследовались алкиламины, «полярные полимеры», соли нефтяных сульфокислот. При анализе топлив осадки отфильтровывались на стеклянном фильтре с отверстиями 5 *мм*. При проверке фильтруемости состаренных топлив через спец. фильтры установлено, что диспергирующие добавки уменьшают размеры твердых частиц, образующихся в топливе при его окислении. Диспергирующие добавки применяются во всевозрастающих масштабах. Около половины дистиллатных топлив, израсходованных в 1954 г., содержали добавки этого типа; ожидается, что в ближайшие годы ~ 60—70% топлив будут содержать добавки. Применение добавок помогло устранить препятствия, мешавшие применению крекинг-продуктов в качестве котельных и дизельных топлив. Добавки, понижающие т-ры помутнения и замерзания, не применяются. Некоторые моющие добавки, а также к-ты с длинными ненасыщ. радикалами способны предотвращать коррозию железа, соприкасающегося с топливом. Нитрит Na применяется для предохранения резервуаров от коррозии под воздействием водн. фазы. Качество сгорания крекинговых топлив может быть улучшено добавлением растворимых в топливе соединений, содержащих металлы (Cu, Cr, Co, Mg, Fe, Ni). И. Р.

62591. Получение газа из углеводородов. Шенк (Gaserzeugung aus Kohlenswasserstoffen. Schenk Paul), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern., 1955, **35**, № 11, 283—288 (нем.)

Технико-экономический обзор известных и разрабатываемых методов получения городского и промышленного газа из различных углеводсродных фракций, применительно к условиям ФРГ. Н. К.

62592. Конверсия природного газа с водяным паром на коксе в усовершенствованных газогенераторах Пинча. Дубский (Krakování zemního plynu parou na koksu v upravených generátorech na dvoj-plyn — Pintsch. Dubský J.), Paliva, 1955, 35, № 10, 290—292 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описан опыт конверсии природного газа на газовом з-де в Брно. Процесс ведут с водяным паром на раскаленном коксе в усовершенствованных газогенераторах Пинча. Даны конструкция, размеры аппаратуры и технологич. показатели процесса. Н. К.

62593. Промышленные испытания разработанного в Баден-Бадене способа получения нефтяного газа. Цанкль (Bericht über einen Großversuch zur Erprobung des in Baden-Baden entwickelten Verfahrens der Ölgaserzeugung. Zankl Wilhelm), Gas-und Wasserfach, 1955, 96, № 9—10, 273—275 (нем.)

Приводятся данные заводских испытаний способа получения высококалорийного газа путем разложения нефтяных остатков, смешанных с мелкодробленным коксом или с другим носителем. Б. Э.

62594. О зависимости качества нефтяных битумов (окисленных) от глубины отбора масляных фракций при перегонке нефти. Сурмели Д. Д., Нефт. хоз-во, 1955, № 11, 77—80

Показано, что глубина отбора масляных фракций оказывает решающее влияние на физ.-мех. свойства битума, полученного окислением гудрона. При окислении гудронов с различным содержанием масел получаются битумы с одинаковой т-рой размягчения, но различного мол. веса, отличающиеся по физ.-мех. свойствам. Существующее деление битумов на марки не отражает различия физ.-хим.и эксплуатационных свойств битумов. Для произ-ва качественных кровельных и гидроизоляционных материалов нецелесообразно вырабатывать битум из гудронов, обогащенных масляными фракциями. Г. М.

62595. Влияние глубины асфальтизации битума на его способность образовывать стойкие битумно-водные эмульсии. Аветикян С., Гольдберг Д., Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, 2, 193—196

Для выяснения влияния асфальтово-смолистых компонентов битума на стабильность битумно-водных эмульсий проведены опыты по окислению гудрона от перегонки бинагадинской нефти с различной продолжительностью окисления. Показано, что по мере увеличения глубины окисления резко повышается содержание асфальтенов и уменьшается содержание смол, конц-ия же масел практически не меняется. По своим технологич. качествам окисленные образцы отвечают битумам 1-й, 2-й и 3-й марок. С каждым из образцов были получены битумно-водные эмульсии — при применении олеата натрия в качестве эмульгатора. Показано, что по мере перехода от битума № 1 к битуму № 3, т. е. с увеличением содержания асфальтенов в испытуемом битуме при одновременном понижении содержания смол получаются менее стойкие эмульсии. Сделан вывод, что малоокисленные битумы дают более стойкие эмульсии, чем глубокоокисленные битумы. М. Л.

62596. Нефть и круговорот азота. Майор (Le pétrole et le cycle de l'azote. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1955, 23, nov., 37, 39 (франц.)

Современная нефтяная пром-сть может ежегодно выдавать $\sim$ 30 млн. *т* CH_4, позволяющего связать 45 млн *т*. азота, который в виде азотистых удобрений в сочетании с калием и фосфором даст возможность существенно увеличить произ-во с.-х. продуктов. В. Щ.

62597. Применение природного газа в нефтепереработке. Смит (How natural gas is used in oil refinery. Smith Arthur Q.), Industr. Gas. USA, 1955, 34, № 3, 3—5 (англ.)

Описано применение природного газа на нефтеперерабатывающем з-де в двигателях компрессоров, котельных и при каталитич. процессах крекинга, полимеризации, алкилирования, изомеризации, дегидрогенизации, гидрогенизации, ароматизации. Приведены условия проведения этих процессов. Н. К.

62598. Сжиженный газ. Риттер (Flüssiggas. Ritter Erich), Urania (Jena), 1955, 18, № 11, 417—420 (нем.)

Кратко даны свойства сжиженных газов и описана аппаратура для питания автомобильного двигателя этими газами. Н. К.

62599. Учет природного газа для котельной установки. Бирд (How to buy and measure natural gas for your steam plant. Beard Chester S.), Power, 1954, 98, № 11, 102—104, 210, 212, 214 (англ.)

Дано краткое описание газоизмерительной аппаратуры и оборудования при котельных установках, питаемых природным газом. Рассмотрены: расположение аппаратуры, регулирование давления, замер кол-ва и определение теплотворности газа, установка предохранительных клапанов, ввод метанола для защиты от образования гидратов и одоризация газа. В. К.

62600. Непрерывный процесс сероочистки и осушки природного газа. Бальдассини (Desolforazione e disidratazione continua di gas naturale. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1956, 4, № 1, 35—36 (итал.)

Краткая статья с приложением схемы по контролю и автоматич. регулированию непрерывного процесса очистки природного газа от H_2S и осушки газа р-ром моноэтаноламина и диэтиленгликоля. К. З.

62601. Предотвращение загрязнения атмосферы сажевыми заводами. Аллан (The prevention of atmospheric pollution in the carbon black industry. Allan D. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1320—1324 (англ.)

Рассмотрена схема улавливания сажи на з-де печной сажи в Англии, вырабатывающем сажу из жидких нефтяных остатков. Газ из печей орошением и испарением воды охлаждается в I ступени с 1090 до 590° и во II ступени до 260° при содержании сажи в нем 33,5 *г/м*³ (при 260°); размер ее частиц 30 *мμ*. Газ затем поступает в электрофильтр, работающий под напряжением 75 000 *в*, где осаждается 10—20% всей сажи и происходит агломерация частиц до размеров 400—10 000 *мμ*. Далее газ поступает в два или три последовательно включенных циклона с диам. 3,6 *м* и высотой 13 *м*, которые улавливают 95% сажи. Для доулавливания оставшихся 5% сажи возможны две схемы: 1. Промывка и охлаждение газа в скруббере и осаждение остатков сажи в электрофильтре; 2. Установка мешочных фильтров, изготовленных из ткани «орлон», допускающей т-ру до 120°, или из стеклянной ткани, допускающей т-ру 200°. Газ после электрофильтра или мешочных фильтров направляется на сожжение в топках технологич. печей или котельных установок, либо в спец. топках. В. К.

62602. Хроматография смесей газообразных углеводородов.— (Die Gasphasen-Chromatographie in der Kohlenwasserstoff-Analyse.—), Lab.-Praxis, 1955, 7, № 9, 101—102 (нем.)

62603. Применение хроматографического метода для разделения и анализа ароматических углеводородов и их полинитропроизводных. Юрко Д. Г. Тр. комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 182—190

Исследована адсорбция индивидуальных полинитропроизводных ароматич. углеводородов (ПАУ) и их смесей и показано, что их адсорбируемость и превращение в окрашенные соединения зависят как от при-

роды самих ПАУ, так и от природы адсорбентов и р-рителей. В опытах с Al_2O_3 показано, что адсорбируемость ПАУ зависит больше от активности адсорбента, чем от природы р-рителя, при этом на более активных формах Al_2O_3 («кислая» форма, отвечающая брокмановскому препарату Al_2O_3 — 1) молекулярная адсорбция заменяется поверхностной хим. р-цией, ПАУ превращаются в окрашенные соединения и прочно удерживаются на поверхности частичек Al_2O_3. Основная форма Al_2O_3 — 1 обладает значительно меньшей активностью. Активность обеих форм Al_2O_3 резко снижается с увеличением содержания в них влаги. Приводятся окраски ПАУ в подщелоченном ацетоне и на Al_2O_3, а также методика качественного анализа смесей ароматич. углеводородов (АУ), при этом было установлено, что адсорбируемость АУ мелкопористым силикагелем находится в прямой зависимости от их показателя преломления. Объясняется механизм поверхностной р-ции и р-ции Яновского. Б. Э.

62604. Опыт сокращенного исследования нефтей в пластовых условиях без применения ртути. Пьянков Н. А., В сб. Вопр. нефтяного произ-ва, Молотов, Книгоиздат, 1955, 72—74

Для установления основных характеристик пластовых нефтей (давления, насыщения, плотности, вязкости и газонасыщенности) взамен ртути был применен водн. р-р поваренной соли при обычной для этой цели аппаратуре. Предложенный метод обладает некоторыми недостатками, вследствие чего автор рекомендует его только для перевода глубинных проб из пробоотборников в контейнеры и для предварительного исследования. З. В.

62605. Индивидуальные парафиновые и нафтеновые углеводороды бензиновой фракции Небитдагской нефти. Топчиев А. В., Гальперн Г. Д., Мусаев И. А., Кислинский А. Н., Шишкина М. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1035—1038

Бензиновая фракция Небитдагской нефти после удаления ароматич. углеводородов хроматографированием на силикагеле разгонялась на 43 узкие фракции. Первые 11 фракций поступали непосредственно на спектральное исследование, а остальные, наряду с этим, подвергались спектральному исследованию после аналитич. дегидрирования над платинированным углем с железом и, частично, после деароматизации полученных катализаторов. Анализ показал, что Небитдагский бензин, отобранный до 150°, содержит около 140 индивидуальных углеводородов. Приблизительно 50% его состава приходится на долю 15 углеводородов. В максим. конц-ии присутствуют: из парафиновых — 2 метилбутан (4,50%); *н*-гексан (3,31%); *н*-пентан (2,69%); *н*-гептан (2,26%) и 2-метилпентан (2,10%); из циклопентановых — метилциклопентан (5,03%); *цис*-1,3-диметилциклопентан (2,16%) и *транс*-1,2-диметилциклопентан (2,13%); из циклогексановых — метилциклогексан (10,49%); циклогексан (4,97%); 1, 1,3-триметилциклогексан (2,41%); этилциклогексан (2,25%) и *цис*-1,3-диметилциклогексан (2,22%). Найдено, что при дегидрировании превращение 1,1-диметилциклогексана с отщеплением метильной группы в виде CH_4 достигает 5% для фракции 118—119°. Аналогичное превращение 1,1,3-триметилциклогексана дает следы *м*-ксилола. Во фракции 96—101° наблюдается превращение около 5% *цис*-1,2-диметилциклопентана в транс-форму. Во фракциях 86—88° и 128—136° наблюдается легкий гидрогенолиз циклопентанов (до 5%). Б. Э.

62606. Индивидуальные ароматические и гексагидроароматические углеводороды бензиновой фракции нефти Ромашкинского месторождения. Топчиев А. В., Мусаев И. А., Кислинский А. Н., Гальперн Г. Д., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 93—95

При изучении состава бензиновой фракции (50—175°) нефти Ромашкинского месторождения комбинированным методом Казанского и Ландсберга (Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 1951, 100) было найдено, что в ней содержится 5,46% ароматич. (толуол, псевдокумол и *м*-ксилол и др., всего — 15 углеводородов) и 8% гексагидроароматич. углеводородов (метилциклогексан, этилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан, циклогексан и др., всего — 20 углеводородов). Г. Ш.

62607. Сравнительные исследования возможности применения тяжелых топлив. Пфлаум (Vergleichende Untersuchungen und Betrachtungen zum Schweröblbetrieb. Pflaum Walter), Motortechn. Z., 1955, **16**, № 5, 117—123 (нем.)

Приводятся результаты, полученные при сравнительном исследовании дизельных и тяжелых топлив на судовом дизеле мощностью 3600 *л. с.*, а также данные 7500 час. работы двигателя на немецком теплоходе, эксплуатировавшегося на тяжелом топливе различного происхождения. Особое внимание обращено на износ двигателя. Б. Э.

62608. Стабильность этилированных авиационных бензинов различного химического состава. Рожков И., Корнилова Е., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 6, 19—22

Исследовалось влияние углеводородного состава этилированных авиабензинов на их стабильность при хранении. Стабильность оценивалась по методу ГОСТ 6667-53 и временем появления осадка продуктов разложения тетраэтилсвинца (ТЭС) при хранении. Исследование показало, что в сильно разветвленных парафиновых углеводородах ТЭС более стабилен, чем в алкилированных ароматич. углеводородах. В соответствии с этим бензин Б-100/130, полученный путем каталитич. крекинга и содержащий большое кол-во изопарафинов, оказался более стабильным, чем авиабензины Б-95/130 и Б-89, получаемые прямой перегонкой. Повышенная стабильность изопарафинов объясняется трудной окисляемостью их кислородом воздуха и малой активностью по отношению к ТЭС образующихся из них перекисей. Б. Э.

62609. Приготовление композиции ракетных топлив. Зерингер (Processing composite rocket propellants. Zaehringer Alfred J.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 7, 302 (англ.)

Новые ракетные топлива представляют собой системы, содержащие в качестве топлива пластич. компонент. Описываются некоторые требования, предъявляемые к этим топливам, процесс их изготовления и техника безопасности. И. Р.

62610. Жидкое топливо из сахарного тростника. Васкес (Combustible liquido no alcoholico de la caña de azucar. Vázquez E. Antonio), Bol. ofic. Asoc. tecn. azucareros Cuba, 1955, **14**, № 6, 315—317 (исп.)

Высказываются общие соображения о возможности и экономич. целесообразности получения жидкого углеводородного горючего путем гидрогенизации отходов произ-ва тростникового сахара. В. Ш.

62611. Дегидрогенизационное расщепление высококипящих продуктов алкилирования под давлением водорода. Биртлер, Скибик (Die dehydrierende Spaltung von höher siedenden Alkylierungsprodukten unter Wasserstoffdruck. Birthler R., Szkibik Chr.), Chem. Technic, 1955, **7**, № 4, 214—218 (нем.)

Приводятся результаты исследований по дегидрогенизации высококипящих продуктов алкилирования под давлением H_2, проведенных на промышленных катализаторах, представляющих собой, в основном, MoO_3

на активированной Al_2O_3, в лабор. условиях и на заводской установке ДНД. При оптимальных условиях получается 80 об. % бензина с октановым числом ~ 80 по моторному и 85 по исследовательскому методу; бензин обладает хорошей восприимчивостью к этиловой жидкости. Б. Э.

62612. **Приемистость углеводородов и бензинов к тетраэтилсвинцу. Мапстон** (Lead susceptibility of hydrocarbons and gasolines. Mapstone George E.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 11, C47 (англ.)

Дана номограмма для определения октанового числа различных этилированных углеводородов и бензинов, если известно октановое число продукта в чистом виде и тип углеводорода. Н. К.

62613. **Зависимость между низшей теплотой сгорания и физико-химическими показателями авиационных топлив. Джессуп, Кольяно** (Relation between net heat of combustion and aniline-gravity product of aircraft fuels. Jessup Ralph S., Codliano Joseph A.), ASTM Bull., 1954, **201**, 55—61(англ.)

В исследованных 36 образцах реактивных топлив определялось содержание H, C, S, анилиновые точки и плотность. Приведены ф-лы для вычисления теплоты сгорания по составу топлив, а также по анилиновым точкам и плотности. Полученные эмпирич. зависимости дают возможность вычислять теплоту сгорания реактивных топлив по данным их анализа с большой точностью (среднее отклонение около 0,1%) и могут быть применены также для бензинов. И. Р.

62614. **Определение содержания тетраэтилсвинца в этилированных бензинах. Кроткий** (Stanovení obsahu tetraethylolova v ethylisovaných benzinech. Krotký J.), Paliva, 1956, **36**, № 4, 124—127 (чеш.)

Для изыскания быстрого метода определения содержания тетраэтилсвинца в этилированных бензинах проработано несколько новых физ.-хим. методов. Показано, что полярографич. методом можно провести такой анализ в течение 40 мин. (вместо 2,5 час., затрачиваемых на анализ по принятому в Чехословакии методу); лаборатории, не имеющие аналитич. весов, могут с успехом применять иодометрич. метод, по которому на анализ затрачивается 1 час. Точность рекомендуемых методов для практических целей достаточна. К. З.

62615. **К исследованию турецкой нефти Рамандаг. II. Содержание серы и ее распределение по различным фракциям. Шиман, Финке** (Zur Kenntnis des Turkischen Erdöls von Ramandağ. II. Der Gehalt an Schwefel und seine Verteilung auf die verschiedenen Franktionen. Schiemann Günther, Finke Otto), Istanbul Üniv. fen. fak. mec., 1954, **C19**, № 1, 30—45 (нем.; рез. турецк.)

Исследование общего содержания S и различных классов S-соединений в отдельных фракциях турецкой нефти Рамандаг, имеющей ~ 4% S. Фракции содержат в % след. кол-ва общей S, H_2S, элементарной S, меркаптанов, дисульфидов, сульфидов, остаточной S (тиофены, тиофаны): фракции до 150°—0,25; 0,012; 0,15; 0,008; 0,002; 0,03; 0,01. Фракции 50—180°/16 *мм*—1,04;—; 0,19; 0,002; 0,003; 0,25; 0,53. Фракции до 200°/18 *мм* — 2,53;—; 0,15; 0,001; 0,02; 0,10; 2,23. Отмечается, что при разгонке нефти при нагревании выше 160° образуются H_2S и элементарная S, а выше 180°— меркаптаны. Приводится методика определения S-соединений различных классов. Библ. 19 назв. Б. Э.

62616. **Аналитическая оценка выходов при очистке масляных дистиллатов. Костантинидес, Арик** (Valutazione analitica delle rese di raffinazione di distillati lubrificanti. Costantinides G., Arich G.), Riv. combust., 1955, **9**, № 6, 559—568 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Разработан аналитич. метод определения выхода очищ. масляных фракций с применением адсорбционной хроматографии на SiO_2 в р-ре н-гептана, удаляемого затем из фракций масла в испарителе, соединенном с колонкой. Обогрев колонки до 70° дает возможность работать с парафинистыми дистиллатами. Отобранные порции масла депарафинировались и для них определялась вязкость при 37,8 и 100°, индекс вязкости и другие характеристики. Селективность SiO_2 при извлечении ароматики примерно та же, что фурфурола. Исследование этим методом масляных фракций 4-х нефтей (3-х Среднего Востока и 1-й Сицилии) показало, что из первых 3-х в противоположность 4-й можно селективной очисткой получить хорошие масла. Спектроскопия в ИК-свете подтвердила указанное положение. Е. П.

62617. **Применение присадок для улучшения индекса вязкости и температуры застывания. Кох** (Verwendung von Viscositätsindex- und Stockpunkt-Verbesserern. Koch Ernst, Erdöl und Kohle, 1955, **9**, № 11; 793—796 (нем.)

Приводятся данные по улучшению, с помощью полиметакрилата (П), индекса вязкости (ИВ) трех масел: рафината машинного масла парафинового основания сернокислотной очистки с $Э_{50} = 9,5$; нафтено-парафиновых рафинатов селективной очистки с $Э_{50} = 5,5$ и $Э_{50} = 2,5$. Мерой загущения принято относительное повышение вязкости $\eta_{sp/c} = [(\eta - \eta_0)/\eta_0]\cdot(1/c)$, где η_0 — исходная вязкость; η — вязкость после добавления присадки и c — концентрация присадки; кроме того, берется отношение $Q = \eta_{sp/c}$ при $98,8°/\eta_{sp/c}$ при 37,8°. Значения $Q > 1$, что свидетельствует о более эффективном загущении масел П при более высоких т-рах. Дается объяснение этому факту, основанное на том, что при низких т-рах, вследствие небольшой растворимости П в масле, он находится в нем в виде клубка; при высоких т-рах, благодаря возросшей растворимости, молекулы П растягиваются и его загущающее воздействие увеличивается. Чем резче повышается растворимость П в масле с увеличением т-ры, тем больше ПВ получаемого масла. Растворимость П, а следовательно, и его загущающее действие повышается с увеличением числа углеродных атомов в спиртовом остатке и с разветвлением его. Однако при этом возрастает также и чувствительность к механич. воздействию, в результате чего усиливается деполимеризация П, приводящая к снижению вязкости масла. Дается зависимость ИВ масла, загущенного полидецилметакрилатом, от его мол. веса. Уже при добавлении 0,05% П т-ра застывания масла в зависимости от его хим. состава понижается на 4—14°. Эффективность действия П зависит также и от его строения. Б. Э.

62618. **Исследование износных свойств масел и топлив с помощью радиоактивных изотопов. Заславский Ю. С.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 115—139 (рез. англ.)

С помощью радиоактивных изотопов исследовались противоизносные свойства моторных масел, изучался механизм действия антикоррозийных присадок и оценивалось защитное действие пленки, образованной присадкой на металле. Исследование проводилось на одноцилиндровом карбюраторном четырехтактном двигателе, в котором верхнее поршневое кольцо либо активировалось облучением нейтронами по Fe^{59}, либо применялись кольца, активированные вставками из Zn^{65}. На основании предварительных работ был выбран следующий режим для двигателя: n 2000 об/мин.; $M_{кр}$ 1,12 *кгм* и т-ра охлаждающей воды 20°. На этом

режиме скорость износа кольца составила: на масле АС — 5—1 *мг/час*; АС — 5 + 3% НАКС — 0,50; СУ — 0,61 и СУ + 2% присадки «А» = 0,30. Изучение механизма действия антикоррозийных присадок проводилось в аппарате Пинкевича с помощью радиоактивных индикаторов при 90, 110, 140, 170, 200 и 220° на пластинках, изготовленных из свинца, красной меди, свинцовистой меди и стали марки «ст. 3». Было взято масло МК — 22 с 0,5% присадки «осерненное масло» (S^{35}) или с 0,5% трибутилфосфита (P^{32}). Полученные данные свидетельствуют о том, что образование пленки в результате хим. взаимодействия S и P с металлом протекает для различных сочетаний металла и присадок по-разному: S наиболее интенсивно взаимодействует с Cu, а Pс Pb. Со «ст. 3» сера реагирует весьма незначительно при т-ре > 110°; наоборот, взаимодействие P со ст. 3 идет интенсивнее при более низких т-рах. Кол-во пленки вначале возрастает, а затем стабилизируется, при этом абс. кол-во ее для разных металлов различно. Т-ра масла влияет как на кинетику образования пленки, так и на кол-во пленки, образующейся на металле. Так, скорость образования пленки трифенилфосфитом с ростом т-ры резко возрастает, а максим. кол-во ее уменьшается. С ростом конц-ии присадки в масле увеличивается кол-во образующейся пленки. Измерение радиоактивности снятых микрослоев металла показало проникновение S в глубь металла, при этом глубина проникновения и кол-во проникшей S зависит от характера металла. Были также проведены опыты на облученных стальных и чугунных пластинах с маслами МК-22 и МТ-16. Максим. коррозия имеет место при 170°. Введение эффективной присадки резко снижает коррозию металла. Приводится описание методики работы с радиоактивными изотопами. Б. Э.

62619. **Новые направления в исследовании автомобильных смазочных масел. Денисон, Кавана** (Recent trends in automobile lubricating oil research. Denison G. H., Kavanagh F. W.), Scient. Lubricat., 1955, **7**, № 9, 17—18 (англ.)

Изучалось влияние присадок кальций-фенолятного (ПКФ) и кальций-сульфонатного (ПКС) типов, добавляемых к смазочным маслам, на износ дизельного двигателя. Отложения, образовавшиеся на поршневых кольцах двигателя, работавшего на топливе с содержанием 1% S и содержавшего различные конц-ии ПКФ и ПКС, анализировались на содержание органич. и неорганич. S в форме $CaSO_4$ и $FeSO_4$. Показано, что с увеличением конц-ии ПКФ до максим., в отсутствие ПКС, содержание органич. S в отложениях падает с 2 до 0,7%, но в то же время содержание $CaSO_4$ возрастает до 4%. Увеличение конц-ии ПКС в отсутствие ПКФ было мало эффективным в отношении снижения содержания органич. S, но и не привело к заметному увеличению содержания $CaSO_4$. При комбинированном применении ПКФ и ПКС значительно уменьшилось содержание органич. и неорганич. S в поршневых отложениях. Данными о содержании в них $FeSO_4$ установлено, что добавление ПКФ приводит к значительному снижению кол-ва $FeSO_4$. Г. М.

62620. **Сопоставление эксплуатационных свойств различных моторных масел. Ремон, Соколовский** (Comparaisons artificielles entre les huiles moteurs. Raymond Leonard, Sokolofsky Y. - F.), Techn. et applic pétrole, 1955, **10**, № 108, 3605, 3606, 3608—3610 (франц.)

62621. **Использование нефти одного из польских месторождений для производства высококачественных масел. Гицала** (Wykorzystanie ropy Wielopole dla produkcji olejów lux. Gicala Roman), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 3, 76—78 (польск.)

Технологические данные по переработке малопарафинистой нефти и произ-ву смазочных масел марки Люкс. К. З.

62622. **Химический состав масляной фракции нефти. Мэр, Россини** (Composition of lubricating oil portion of petroleum. Mair Beveridge J., Rossini Frederick D.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 5, 1062—1068 (англ.)

Масляная фракция предельных углеводородов «бесцветное масло» (БМ) и фракция масляных ароматич. углеводородов — экстракт, выделенные из нефти месторождения Понка, были затем разделены восьмикратной перегонкой в глубоком вакууме на фракции, содержащие в основном углеводороды состава от $C_{28}H_{54}$ до $C_{38}H_{72}$. Полученные фракции экстракцией ацетоном в высокой колонке были разделены на порции, более или менее растворимые в ацетоне. Было получено 6 серий фракций. Аналогичное разделение фракций экстракта с применением цианистого метила дало 5 серий фракций. Приведены результаты спектральных исследований, проведенных 15 различными лабораториями с применением масс-спектральных методов, спектроскопии в УФ- и ИК- областях для 6 фракций из серии БМ и 1 фракции из серий экстракта. Между данными разных лабораторий наблюдалось довольно хорошее совпадение. В 5 фракциях БМ найдено (в об. %) 0—8 *н*-парафинов; 2—28 изопарафинов; 37—49 неконденсированных нафтенов; 15—25 конденсированных бициклич. нафтенов; 5—17 конденсированных трициклич. нафтенов, 1—16 тетрациклич. нафтенов и нафтенов более высокой цикличности 1—16 и ароматики 0—3%. В неконденсированных нафтеновых структурах пятичленные циклы преобладают над шестичленными. Исследования тех же фракций в УФ- и ИК-областях подтвердили присутствие небольшого кол-ва (до 5%) ароматич. углеводородов и дали указания на наличие неразветвленных парафиновых цепей C_6 — C_{10} и среднего числа групп CH_3 в молекуле 3,2—4,2. Одна из фракций, имеющая состав $C_{29,8}H_{5-,5}$, была разделена с помощью термич. диффузии на 9 фракций, причем было достигнуто довольно значительное разделение: так, 1-я фракция содержала (в об. %) изопарафинов 36, моноциклич. нафтенов 32, бициклич. нафтенов 19, трициклич. нафтенов 7, тетрациклич. нафтенов и нафтенов большей степени цикличности 5, ароматики 1, а 9-я фракция соответственно 5, 14, 19, 23, 32 и 7 об. %. Масс-спектральные исследования, дополненные исследованиями в УФ- и ИК-областях одной из фракций экстракта, имеющей состав $C_{29,3}H_{45,4}$ $S_{0,04}$ $O_{0,08}$ показали, что эта фракция содержит 11% алкилбензолов, а все остальные ароматич. углеводороды имеют в своем составе от 1 до 4 и более нафтеновых циклов с боковыми или соединяющими циклы парафиновыми цепями. Показано также наличие небольшого кол-ва конденсированных бициклич. ароматич. углеводородов и конденсированных нафтенов. Е. П.

62623. **Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение I. Коваленко Н. И., Шкода З, Кашковская Е.**, Уч. зап. Сарат. ун-та, 1954, **36**, 59—65

Определены при 45° величины угла вращения плоскости поляризации (α) и плотности, мол. вес (М) и вычислены значения уд. и мол. вращения узких масляных фракций нефтей Елшанки и Соколовой горы (Саратовское месторождение). Исследована зависимость α от М и средней т-ры кипения фракций. Все фракции обладают достаточно выраженной оптической активностью. $\alpha_{макс}$ у нефти Елшанки = 1,60°, у нефти Соколовой горы = 1,13°. Приводится схема установки для определения α и описание ее работы. Б. Э.

62624. **Фракционный состав моторных масел. Се-**

менидо Е. Г., Иванов И. А., Каверина Н. И., Нефт. х-во, 1955, № 1, 71—76

Устанавливался оптимальный фракционный состав масел для автомобильных карбюраторных и дизельных, а также авиационных карбюраторных двигателей, обеспечивающий практич. отсутствие испарения масел в процессе работы. Масло, выкипающее до 340° в кол-ве не более 5%, не изменялось при работе на ГАЗ-51, при этом т-ра выкипания последующих фракций не оказывала влияния на испарение масла в двигателе. Для дизелей В-2 и ЯАЗ-204 можно применять масла, содержащие более низкокипящие фракции, а именно — не более 5% масла должно выкипать при 320°. Если в маслах содержится большое кол-во фракций, выкипающих ниже 320°, то они испаряются постепенно при нормальном тепловом режиме двигателя и сравнительно быстро — при повышенном, после чего достигается стабильный фракционный состав масла. Степень изношенности двигателя на его требования к фракционному составу масла влияния не оказывает. Оптимальная т-ра выкипания 5%-ной головной фракции авиамасла составляет 350°. Б. Э.

62625. **Масла для часов. Любке** (Über Uhrenöle. Lübke Anton), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 1, 15—16; № 2, 43—44; № 3, 67—68 (нем.)

Получение, характеристика свойств и методы испытаний. Б. Э.

62626. **Целесообразность применения масляных фильтров при использовании смазочных масел, обеспечивающих работу при больших нагрузках. Хосс** (Macht die Einführung der Hochleistungs-Schmieröle die Verwendung von Ölfiltern überflussig? Hoss Rudolf), Automobiltechn. Z., 1955, **57**, № 5, 142—144 (нем.)

Перечень и характеристика примесей, попадающих и образующихся в масле при его работе в двигателе; причины этого явления. Роль фильтра и масел, обеспечивающих работу при больших нагрузках. Б. Э.

62627. **Свойства и применение моликота (чистого двусернистого молибдена) в качестве смазочного материала на железнодорожном транспорте. Пла** [Propriétés et emplois du molykote (bisulfure de molybdène pur) comme lubrifiant dans le matériel ferroviaire. Plas J.), Rev. univers. mines, 1955, **11**, № 7, 385—386 (франц.)

Применение MoS_2 в условиях больших скоростей и нагрузок. Е. П.

62628. **Применение консистентных смазок различных типов в зависимости от условий работы механизмов. Мейджи, Брайант** (What type of grease for that application? Magie H. W. A., Bryant W. C.), Iron and Steel Engr., 1955, **32**, № 7, 90—94 (англ.)

Испытание ряда консистентных смазок на прочность геля при различных т-рах, на окисляемость, потери и поглощение воды, устойчивость структуры при длительной работе, способность защищать подшипники от пыли и грязи, расслаивание, прокачиваемость и устойчивость при высоких давлениях позволили охарактеризовать смазки, приготовленные на Li-, Na-, Ca-соединениях, бентоните, в отношении их пригодности для работы на машинах в металлургич. производствах. Е. П.

62629. **Проект германского стандарта DIN 51824 на консистентные смазки для цапф вальцев, брикетную консистентную смазку для вальцев и смазочные материалы для горячих вальцев** (Walzenzapfenfett, Walzenfettbrikett und Heißwalzen-Schmierstoffe Norm-Entwurf, November 1955, DIN 51824), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 11, 813 (нем.)

Приводятся миним. требования к консистентным смазкам для цапф вальцев и брикетной консистентной смазки для вальцев, предназначенным для смазки цапф вальцев и их подшипников в холодных и теплых условиях, а также к смазочным материалам для горячих вальцев (на битумной основе) с различной т-рой размягчения, предназначенным для смазки цапф вальцев и подшипников в горячих условиях. Б. Э.

62630. **Проект германского стандарта DIN 51566 на испытание смазочных материалов. Определение склонности минеральных масел к пенообразованию** (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung der Schaumneigung von Mineralölen. Norm. Entwurf, Oktober 1955, DIN 51566), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 10, 727 (нем.)

Склонность к пенообразованию минер. смазоч. масел выражается в *мл* пены масла, образующейся при пропускании в течение 5 мин. воздуха через 100 *мл* масла в измерительном цилиндре при 25 и 95° со скоростью 94±5 *мл/мин*. Измерение объема пены производится непосредственно после окончания пропускания воздуха и спустя 10 мин. Ошибка определения составляет: при объеме пены до 100 *мл* — для одного экспериментатора и одного прибора ± 10%, для разных экспериментаторов и разных приборов ± 15%; при объеме пены более 100 *мл* соответственно ±15 и ±20%. Б. Э.

62631. **Прибор для характеристики температурной зависимости вязкости смазочных масел. Кислинский А. Н., Кусаков М. М.,** Заводская лаборатория, 1955, 21, № 1, 102—105

Предложен новый вариант метода определения с падающим шариком, позволяющий получить в результате однократного опыта кривую температурной зависимости вязкости смазочных масел в широком интервале низких т-р; определения производятся на приборе — криовискозиметре. Кроме определения вязкости в интервале т-р от ~ 20° до наиболее низкой, при которой масло теряет свойства ньютоновской жидкости, на приборе можно установить аномалию вязкости масла и т-ру, при которой она возникает, найти температурную зависимость так называемой «кажущейся вязкости», получить зависимость статического напряжения сдвига от т-ры. Прибор пригоден для измерения вязкости как бесцветных, так и окрашенных масел. В. Ш.

62632. **Определение небольших количеств анилина как ингибитора окисления в турбинных маслах. Урбанчик** (Oznaczanie małych ilości aniliny jako inhibitora utleniania w olejach turbinowych. Urbanczyk St.), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 2, Biul. Inst. Naftowego, 2 (польск.)

В Польше в качестве ингибитора окисления к турбинным маслам добавляется 0,01% анилина. Для эксплуатационного контроля конц-ии этой добавки разработан аналитич. метод, основанный на переводе анилина в триброманилин. Приведены данные, подтверждающие достаточную точность предложенного метода. К. З.

62633. **Новые методы анализа сложных консистентных смазок. Конен, Эрнер** (New analyses for complex greases. Coenen C. B., Urner R. S.), Petrol. Refiner, 1954, 33, № 12, 212—214 (англ.)

Краткое описание применения современных методов исследования (спектро- и хроматографии, ИК-спектроскопии, центрифугирования, селективных р-рителей) для качественного и колич. анализа сложных консистентных смазок. В. Щ.

62634. **Погружение плоского клина в консистентную смазку. Тябин Н. В., Виноградов Г. В.,** Тр. Казан. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 222—229

Приводятся результаты исследования кинематики и динамики погружения клина в консистентные смазки. Определен закон распределения скоростей при

погружении клина и разработано ур-ние, связывающее кинематич. и динамич. величины при стационарном погружении затопленного клина в смазку. Б. Э.

62635. **Сжижение метана и транспорт природного газа.**— (La liquéfaction du méthane et le transport du gaz naturel. «XXX»,) — Rev. franc. énergie, 1955, **7**, № 68, 15—25 (франц.)

Рассмотрены условия сжижения природного газа, описана история развития этого процесса в США. Рассмотрены технико-экономич. вопросы транспортирования в Зап. Европу жидкого метана из Ирана и Венецуэлы морским путем и перспективности развития произ-ва сжиженного метана. С. Г.

62636 П. **Стабилизация сырой нефти.** Реншоу (Separation of gas from crude oil. Renshaw A. K.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 710256, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14176 (англ.)])

Процесс получения стабилизированной сырой нефти из скважин с высоким давлением с использованием кинетич. энергии растворенных газов. Давление газов снижается в 2 стадии, при этом энергия их посредством машины, использующей расширение газа, утилизируется для работы компрессора и через серию теплообменников для нагревания флегмы и охлаждения рефлюкса в ректификационной колонне. М. Щ.

62637 П. **Метод каталитического превращения углеводородов.** Кит, Джуэлл (Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Keith Percival Cleveland, Jewell Joseph Warren) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. ФРГ 929987, 7.07.55

Способ каталитич. превращения углеводородов в присутствии мелкодробленого твердого катализатора. Способ заключается в том, что реакционные газы со скоростью 0,15—1,8 *м/сек* вместе с катализатором подаются в реакционную зону (РЗ) в таком кол-ве, чтобы образовались нижняя фаза псевдоожиженного катализатора (ПК) и верхняя фаза, содержащая продукты р-ции, которые выводятся из этой фазы. Свежий катализатор непрерывно пополняет плотнокипящий слой, а соответствующее кол-во отработанного катализатора из РЗ выводится в зону регенерации (ЗР). После регенерации катализатор вновь направляется в РЗ. Катализатор состоит из частичек величиною 1—100 μ и подается в РЗ в соотношении $> 2:1$ к углеводороду. Фаза с ПК поддерживается в РЗ с сравнительно большим поперечным сечением, по сравнению с поперечным сечением ввода углеводородов в нижней зоне и отвода для парообразных продуктов в верхней зоне. Плотность нижней фазы должна быть $\geqslant 2,4$ *г/см*^{3}, а верхней $\leqslant 0,49$ *г/см*^{3}. Верхний уровень поддерживается на такой высоте, чтобы отношение веса углеводородов, подаваемых в РЗ в 1 час, к весу катализатора в РЗ было $\leqslant 25:1$. Соотношение размеров в ЗР и скорость потока газообразных продуктов соответствуют таковым в РЗ. Т-ра в экзотермич. ЗР поддерживается на более высоком уровне, чем в эндотермич. РЗ. В ЗР на уровне, лежащем ниже отвода газовых компонентов, непрерывно создается плотный вихревой слой частичек катализатора. Часть регенерированного катализатора охлаждается и возвращается непосредственно в плотный слой с целью регулирования его т-ры. Наиболее мелкие частички катализатора удаляются из плотного слоя в верхнюю фазу, где они отделяются от сопутствующих им газов или паров и возвращаются в псевдоожиженный слой. Б. Э.

62638 П. **Подавление газообразования при парофазной конверсии углеводородов.** Холланд (Suppressing gas production in the vapor phase conversion of hydrocarbons. Holland William W.) [The Gyro Process Co.]. Канад. пат. 505798, 14.09.54

Патентуется процесс парофазной конверсии сравнительно высококипящих углеводородов в низкокипящие. Поток паров углеводородов проходит через зону конверсии, обогреваемую горячими топочными газами. Продукты конверсии подвергаются фракционированию и конденсации для разделения газообразных и жидких углеводородов (используемых в качестве моторного топлива). Часть газообразных углеводородов возвращается в зону конверсии (вводится в нескольких точках по длине зоны) и смешивается с углеводородными парами в определенном кол-ве для поддержания постоянной т-ры конверсии, при которой процесс дает максим. выход низкокипящих углеводородов, выкипающих в интервале, характерном для моторного топлива, и миним. выход газообразных углеводородов. М. П.

62639 П. **Комбинированный крекинг-процесс для производства ароматических углеводородов из нефти.** Фридман (Combination cracking process for producing aromatics from petroleum. Friedman Bernard S.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2700638, 25.01.55

Способ одновременного получения низкомолекулярной ароматики с конденсированными кольцами и бензиновых углеводородов отличается тем, что смесь легкой нефтяной дистиллатной фракции и углеводородной фракции, богатой алкилированными ароматич. соединениями с конденсированными кольцами, пропускается через реакционную зону, заполненную катализатором гидроформинга, нанесенным на окись Al, Th или Zn. В реакционной зоне поддерживаются т-ра 480—590°, давл. 3,5—105 *ати* и время контакта, необходимое для протекания процесса конверсии. Из продуктов р-ции выделяются более низкокипящие ароматич. углеводороды с конденсированными кольцами, а также бензиновые углеводороды. С. Г.

62640 П. **Платиновые или палладиевые катализаторы** (Platinum or palladium catalysts) [Socony — Vacuum Oil Co. Inc.]. Австрал. пат. 164041, 28.07.55

Катализатор для реформинга содержит 0,05—2,00 вес. % Pt или Pd, осажденных на SiO_2, которая находится в сочетании с 0,1—2,3 вес. % Al_2O_3. Катализатор имеет удельную поверхность 350—700 *м*^{2}/*г* и индекс активности 6—15. И. Р.

62641 П. **Гидроформинг углеводородов** (Hydroforming hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 162185, 7.04.55

Углеводороды контактируются с Pt-катализатором в присутствии H_2 при 260—525° и при давл. 3,5—35 *кг/см*^{2}, в результате чего катализатор покрывается коксом и углеродистыми отложениями. Часть такого деактивированного катализатора обрабатывается газом, содержащим H_2 (исходные углеводороды отсутствуют), при таком же давлении и такой же (или более высокой) т-ре, как в процессе гидроформинга. В результате происходит удаление кокса и углеродистых отложений, катализатор восстанавливается и снова используется в процессе гидроформинга. М. П.

62642 П. **Гидроформинг** (Hydroforming) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 164838, 15.09.55

Патентуется непрерывный процесс гидроформинга, в котором нафтенистый лигроин прямой гонки контактируется с H_2 в кипящем слое катализатора гидроформинга в реакторе при повышенной т-ре. Продукты р-ции выводят из реактора над кипящим слоем, а катализатор поступает из реактора в генератор, где он регенерируется окислением и затем снова возвращается в зону гидроформинга. Особенность процесса состоит в том, что от 0,3 до 6,0 мол. % кислорода или водяного пара на сумму лигроина, водорода, кислорода (или пара) добавляются в кипящий слой катализатора в реакторе. Г. М.

62643 П. Гидроформинг (Hydroforming) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 161521, 17.03.55

Непрерывный метод гидроформинга нафтеновых углеводородов состоит в том, что последние пропускают вместе с водородсодержащим газом в реакционную зону с псевдожидким катализатором гидроформинга при т-ре и давлении гидроформинга. Отработанный катализатор выводится из реакционной зоны, отпаривается от летучих углеводородов и H_2 потоком газа, обрабатывается в зоне регенерации в псевдожидком состоянии газом регенерации, содержащим O_2, причем с поверхности катализатора удаляются не все, а только часть отложений; регенерированный катализатор возвращается в зону р-ции. Е. С.

62644 П. Полимеризация олефинов с пастообразными катализаторами (Polymerization of olefines with slurried catalysts) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 720406, 22.12.54 [Petroleum, 1955, 18, № 6, 231 (англ.)]

Получение полимеров, кипящих в пределах, характерных для бензинов, производится путем образования суспензии тонкоизмельченного фосфорнокислого катализатора в плотном псевдоожиженном слое углеводородов, содержащих газообразные олефины. Сырье вводят непрерывно с установленной скоростью при т-ре 175—315° и давл. 31,6 *ат*, поддерживая углеводороды в плотном слое. Образующиеся в значительном кол-ве полимеризаты выводятся в виде жидкости, не содержащей твердых продуктов. Часть отработанного катализатора также выводится и заменяется свежим. Е. П.

62645 П. Метод и аппаратура для контроля температуры при алкилировании олефинов. Хардинг, Петри (Method and apparatus for controlling temperature in olefin carbonylation. Harding John Burnard, Petrie Crawford Alexander Cunningham) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2711429, 21.06.55

Предложен метод поддержания т-ры в необходимом интервале в р-циях, проводимых при повышенных давлениях в жидкой фазе, причем по крайней мере один из реагентов — газообразный, но теоретически требуемое молярное отношение газа к жидкости относительно мало. Газообразный реагент пропускается вверх через удлиненную вертикальную реакционную зону противотоком к жидкому компоненту, оба — при заданной т-ре и в заданном соотношении. Постоянное поддержание т-ры осуществляется путем пропускания большего кол-ва газообразного реагента, чем подводится в зону в единицу времени, по большему числу газопроводов, расположенных в реакционной зоне в виде плотной сетки. При этом осуществляется теплообмен через стенку с жидкостью. Поток непрореагировавшего газа, выходящего из реактора, смешивается с газом из газопроводов и с продуктовым газом, причем образуется газ, используемый для циркуляции через реакционную зону. Температура газа и его соотношение контролируется таким образом, чтобы обеспечить в реакционной зоне требуемые условия. Н. К.

62646 П. Выделение ароматических углеводородов из бензино-керосиновых фракций. Олсен (Separation of aromatics from gasoline or kerosene fractions. Olsen John L.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2716144, 23.08.55

Цикличный процесс выделения ароматич. углеводородов из углеводородных смесей бензино-керосиновых фракций, содержащих неароматич. и ароматич. углеводороды, состоящий в том, что через слой силикагеля в течение каждого цикла пропускают такое кол-во подлежащей разделению смеси, чтобы содержание в ней ароматики составляло 50—85% от суммарной адсорбционной емкости силикагеля по ароматике; вытеснение адсорбированной ароматики из силикагеля в каждом цикле производится при помощи жидких ароматич. углеводородов, кипящих ниже 260° и сильно отличающихся по т-ре кипения от десорбируемой ароматики в кол-ве 0,42—1,17 *л/кг* силикагеля. Десорбент берется в таких кол-вах, чтобы можно было вывести из потока в каждом цикле не менее 5% загрузки. При разделении получают две части, одна из которых содержит бóльшую часть предельных компонентов в смеси с десорбентом, а другая — бóльшую часть содержавшихся в сырье ароматич. компонентов в смеси с десорбентом; раздельной перегонкой каждого из этих потоков достигается регенерация десорбента, который возвращается в цикл; влажный силикагель повторно используется для разделения исходной смеси. Выделенный ароматич. концентрат после отгонки десорбента должен содержать не ниже 80% ароматич. компонентов. Г. М.

62647 П. Выделение полициклических ароматических углеводородов (Segregation of polynuclear aromatic hydrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 714614, 1.09.54 [Petroleum, 1955, 18, № 1, 27 (англ.)]

Выделение полициклич. ароматич. углеводородов из нефтяной фракции с т. кип. > 205° путем адсорбции на SiO_2 с последующей десорбцией, фракционировки ароматич. углеводородов на ряд фракций, их адсорбции на активированной Al_2O_3 и десорбции. Е. П.

62648 П. Процесс разделения. Акс. (Separation process. Axe William Nelson) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2716113, 23.08.55

Процесс выделения из смеси органич. соединений компонента, способного к образованию твердого комплекса с амидом, типа мочевины и тиомочевины. Процесс осуществляется следующим образом. Неподвижный слой инертного гранулированного носителя пропитывают р-ром соответствующего амида в таких вязких активаторах, как глицерин, гликоль, триэтаноламин и диэтаноламин, и затем пропускают подлежащую разделению смесь непрерывным потоком через этот слой с такой скоростью, чтобы обеспечить контакт смеси в течение периода времени от 1 мин. до 2 час. Т-ра слоя поддерживается в пределах от 10 до 38°, а давление, достаточное для поддержания смеси в жидкой фазе. Когда комплексообразующая способность амида исчерпается, подачу смеси прекращают и подвергают слой, содержащий аддукт, регенерации путем пропускания через него инертного газообразного теплоносителя при т-ре от 52 до 121° под давл. 35 *атм*. Затем удаляют регенерирующую среду вместе с содержащимся в ней в свободном состоянии после распада комплекса органич. компонентом, образующим аддукт, и выделяют его; после этого промывают регенерированный слой жидкостью, содержащей низкокипящие алифатич. углеводороды при т-ре от 10 до 38° для удаления следов оставшегося комплексообр. органич. в-ва и выделяют его из промывной жидкости. Затем снижают давление, при этом промывная жидкость испаряется и слой охлаждается. Г. М.

62649 П. Метод обработки углеводородов. Симс (Method of treating hydrocarbons. Simms Russell K.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 508845, 04.01.55

Патентуется процесс обработки газообразной смеси углеводородов C_1 — C_5 и выше и других низкокипящих при нормальных условиях газообразных в-в. Смесь газа подается в зону абсорбции, под давл. 28—140 *атм*, противотоком с чистым маслом, предварительно насыщ. C_2, вышекипящие углеводороды при этом поглощаются маслом, а непоглощенный остаточный газ выводится из зоны абсорбции. Насыщ. газами абсорбционное масло выводится из зоны абсорбции

и поступает в зону испарения; здесь под уменьшенным давлением из него отгоняется часть абсорбированного метана и C_2, после чего оно передается из зоны испарения (отпарка) в зону депропанизации, где из него отгоняются C_3 и нижекипящие углеводороды, удаляемые затем из этой зоны. Отсечение паров C_3 и более низкокипящего углеводорода достигается пропусканием их противотоком со свежим абсорбционным маслом в верхней части зоны депропанизации. C_3 и более низкокипящие углеводороды поступают в непрерывно движущийся слой активированного угля при абс. давл. 7—14 *атм*. Здесь происходит разделение и регенерация углеводородов C_2 и C_3 и отвод потока метана, содержащего некоторое кол-во углеводорода C_2, в разделительную зону селективной адсорбции. Содержание C_2 в метане находится в соответствии с изменением содержания тепла в неабсорбированном газе, выводимом из зоны абсорбции; содержание тепла поддерживают постоянным. Масло, содержащее C_4 и вышекипящие углеводороды, поступает из зоны депропанизации в зону отпаривания, работающую под давл. 2,1—7 *атм* при т-ре от 93° до 232°, где из него регенерируется C_4 и вышекипящие углеводороды, а отсюда направляется частично в зону депропанизации (или дистилляции), остальная часть — в зону насыщения. Г. М.

62650 П. Обессеривание нефтяного кокса. Рид (Desulfurization of petroleum coke. Reed William G., Jr.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2693999, 9.11.54

Описан метод снижения содержания S в сыром нефтяном коксе, полученном при коксовании до т-ры 1000° высокосернистого нефтяного асфальтового битума, содержащего 3—6% серы. Метод заключается в одновременном введении сырого кокса и кислородсодержащего газа в верхнюю часть реактора для обессеривания, в котором поддерживается т-ра 1355—1740°. Свежая порция кокса быстро нагревается до т-ры обессеривания. Затем кокс пропускают через зону обессеривания и выдерживают в ней от $^1/_4$ до 8 час., пока содержание S не снизится до 2%. Содержащий S газ удаляют из верхней части реактора, а обессеренный кокс, выходящий из нижней части реактора, подвергается мокрому тушению. И. Ш.

62651 П. Удаление сероокиси углерода из углеводородных газов. Рив (Removal of carbonyl sulfide from hydrocarbon gases. Rieve Robert W.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2713077, 12.07.55

Способ удаления COS из углеводородного продукта заключается в контактировании его при обычной т-ре с гидратированной анионнообменной смолой, работающей на гидрооксильном цикле. П. Б.

62652 П. Удаление тиофенов из ароматических углеводородов. Джонсон, Шуман (Removal of thiophenes from aromatic hydrocarbons. Johnson Clarence A., Schuman Seymour C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2707699, 3.05.55

Процесс обессеривания ароматич. углеводородного масла, содержащего циклич. S-соединения, состоит в контактировании его в атмосфере водорода с глиноземом с сильно развитой поверхностью, свободным от катализаторов и промоторов. В реакционной зоне поддерживается т-ра от 482 до 704°, а объемная скорость прохождения ароматич. масла через реакционную зону колеблется в пределах от 0,2 до 3 объемов жидкости в час на объем глинозема. Парциальное давление H_2 в реакционной зоне поддерживается в пределах от 7 до 53 *атм*, причем водород расходуется в процессе. Получаемое после такой обработки ароматич. масло содержит значительно меньше серы. Г. М.

62653 П. Удаление смолообразующих компонентов из углеводородных дистиллатов. Бест, Нобел, Дейк, Плас (Removing gum-forming components from hydrocarbon distillates. Beest Adolf Christiann van, Le Nobel Jacobus Wilhelmus, Dijk Christiaan Pieter van, Plas Franciscus Johannes Fredericus van der) [Shell Development Co.]. Пат. США 2726194, 6.12.55

Патентуется способ удаления смолообразующих компонентов из фракции бензина крекинга, напр. каталитич. крекинга, содержащей ~ 53 вес. % алкенов, ~ 1,3 вес. % алкадиенов (и смолообразующие компоненты). Фракцию нагревают при 75—125° (точнее при 85—110° или 100°) и выдерживают при этой т-ре в присутствии малого кол-ва O_2 в течение времени, достаточного для образования 90—119 *млг* — эквивалента органич. перекисей на 1 *л*, но недостаточного для существенного уменьшения кол-ва алкадиенов. Непосредственно после этого фракцию нагревают до 170—200° (точнее при 170—180° или 180°) и выдерживают при этой т-ре в течение времени, достаточного для значительного уменьшения содержания перекисей и алкадиенов и образования жидких полимеров из смолообразующих компонентов, но недостаточного для существенного уменьшения содержания алкенов. Перегонкой разделяют бензин и высококипящие полимеры. В варианте процесса фракции углеводородов, подвергнутых крекингу, нагревают в вышеуказанных условиях до образования перекисей, затем смешивают с обрабатываемой крекинг-фракцией и поступают, как описано выше. Е. П.

62654 П. Обработка нефтяных дистиллатов. Лобан (Treating petroleum distillates. Lobban Fred P.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 508876, 4.01.55

Процессы обработки углеводородов (I) с целью удаления фенолов состоят из двух последовательных стадий: прохождения I через первичную и вторичную зоны обработки; контактирования I во 2-ой зоне с р-ром гидроокиси щел. металла (конц-ией не менее 4 *н*) для удаления из них фенолов (и поддержания гидроокиси в цикличном потоке); удаления из 2-ой зоны (или вывод из цикла) отработанного р-ра гидроокиси, содержащего образовавшиеся феноляты; после разбавления водой, для уменьшения вязкости (этот разб. р-р гидроокиси направляется в первичную зону обработки для поддержания в ней цикличного потока этого р-ра), и контактирования I в первичной зоне обработки с разб. р-ром для удаления фенолов (и обработанной гидроокиси из последнего цикла). Метод обработки I, содержащих фенолы и меркаптаны, состоит в последовательном прохождении I сначала через первичную и вторичную зоны обработки для управляемого удаления фенолов, а затем в третью зону обработки для удаления меркаптанов, во 2-ой зоне р-р гидроокиси щел. металла должен иметь конц-ию не менее 4 *н*, чтобы обеспечить удаление фенолов (регулирование конц-ии щелочи и фенола во 2-ой зоне обработки загрузкой свежей гидроокиси металла); из 2-ой зоны выводится отработанный р-р гидроокиси, содержащий образовавшиеся феноляты (при соответствующих скоростях для поддержания в отработанных I равновесного кол-ва фенола, требуемого для 3-ей зоны обработки (разбавляется водой для уменьшения вязкости; в 1-ой зоне I контактируется с разб. р-ром гидроокиси (из 2-ой зоны) для удаления фенолов из I. После выхода из 2-ой зоны I содержат фенол в кол-ве, эквивалентном равновесному кол-ву, требуемому для обработки в 3-ей зоне. В 3-ей зоне I контактируется с детиолизирующим реагентом (или с р-ром гидроокиси щел. металла,

содержащим р-ритель фенола) для удаления меркаптанов. Г. М.

62655 П. Органическая жидкая смесь (Orgaaninen nestemäinen seos) [Texaco Development Corp.]. Фин. пат. 27494, 10.02.55

Органич. жидкая смесь для предотвращения вспенивания и поглощения газа, с вязкостью по крайней мере ~900 *сст*, содержит достаточное кол-во жидкого полидиалкилсилоксана. М. Т.

62656 П. Переработка продуктов гидрирования (Processing hadrogenation products) (Ruhrchemie A.-G. and Lurgi Gesellschaft fur Warmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 165426, 13.10.55

Обработка углеводородной смеси, выкипающей в широких пределах, полученной каталитич. гидрированием CO, с целью разделения, а также превращения более высококипящих углеводородов (У) в бензин и дизельное топливо. Процесс состоит из крекинга более высоко кипящих У с целью получения У бензина и (или) дизельного топлива; разгонки продуктов крекинга и по крайней мере части исходной смеси на обычной установке; изомеризации бензина или термич. реформинга его в паровой фазе. При этом происходит крекинг более высококипящих У; фракционирование первичного и крекированного продуктов, а также изомеризация или термич. реформинг соединены таким образом, что по крайней мере часть тепла паров из крекинг-установки обычно используется для подогревания сырья, поступающего на установку изомеризации или термич. реформинга, в то время как часть тепла паров продуктов изомеризации или термич. реформинга используется для нагрева сырья, поступающего на фракционирующую установку. Г. М.

62657 П. Способ и аппаратура для производства горючего газа. Милбурн, Спенглер (Process and apparatus for making fuel gas. Milbourne Charles G., Spengler William E.) [Surface Combustion Corp.]. Пат. США 2711419, 21.06.55

Способ получения горючего газа включает: 1. Смешение углеводородных паров, содержащих органич. сернистые соединения ($S_{орг}$), с водяным паром в пропорции, обеспечивающей перевод всего углерода в CO; 2. Контактирование смеси при т-ре $\geqslant 870°$ с катализатором никелевого типа, пока в результате сорбции катализатором содержание серы в газе не снизится до $< 0,05$ *г/м³* и пока конверсия $S_{орг}$ в H_2S не приведет к уменьшению $S_{орг}$ до 0,01 *г/м³*; 3. Удаление S-соединений из газа хим. методом, пока содержание S в газе не снизится до 0,0015 *г/м³* и 4. Контактирование газа при т-ре 260—480° с катализатором никелевого типа, пока содержание CH_4 не достигнет требуемой величины; при этом катализатор может применяться непрерывно без регенерации в течение 30 дней. Н. К.

62658 П. Получение заменителя природного газа из нефтяного сырья. Волкер (Process for producing a natural gas substitute from hydrocarbon oil. Voelker Joseph G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2700602, 25.01.55

Установка для получения из нефтяного сырья газа, идентичного по теплотворности и уд. весу природному газу, состоит из 3-х камер, соединенных последовательно широкими каналами. 1-я и 2-я камеры футерованы огнеупорным кирпичом и имеют свободное пространство для крекинга сырья; 3-я камера заполнена кирпичной насадкой. Установка разогревается путем сжигания жидкого топлива в 1-ой камере и пропускания продуктов горения через две другие камеры. После разогрева в 1-ю камеру подается водяной пар и углеводородное сырье, которое испаряется от тепла радиации; смесь паров углеводородов и водяного пара поступает во 2-ю камеру; одновременно в нее вводится углеводородное сырье в кол-ве в 1,5 раза большем, чем в 1-ю камеру. Во 2-ой камере углеводородное сырье испаряется от тепла радиации и вместе с парогазовой смесью, поступившей из 1-й камеры, направляется в раскаленную насадку 3-й камеры, где и происходит образование горючего газа. С. Г.

62659 П. Способ окисления алкилбензолов. Хефеле, Херне, Баллар (Procédé pour l'oxydation d'alkylbenzènes. Haefele Walter R., Haerne George W., Ballard Seaver A.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1071963, 7.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 761 (франц.)]

Окисление алкилбензолов, в частности моно- и диалкилбензолов, проводится в жидкой фазе с применением газа, содержащего O_2, в присутствии катализатора и предпочтительно при т-ре 120—150°. Р-ция заканчивается, когда углеводороды, окисляющиеся в указанных условиях, претерпевают превращение максимум на 80%, предпочтительно на 55—75 вес.%. Е. П.

62660 П. Непрерывное сульфирование жидких углеводородов (алкилированной ароматики). Шмиц (Verfahren zur kontinuierlichen Sulfonierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Schmitz) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 916289, 9.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 690 (нем.)]

Сульфирование проводится в наполненных кольцами Рашига вертикальных трубках, которые целесообразно для охлаждения или нагрева снабдить рубашкой. Сульфирование производится в отсутствие р-рителя, при этом сульфирующий агент подается сверху вниз, а алкилароматич. углеводород — снизу вверх. С верха трубки через водослив стекает только сульфокислота. Моноалкилбензол с 12 атомами С в боковой цепи сульфируется 98% H_2SO_4 при 78°, при этом удаляемая сульфкислота содержит всего 2% непревращенного алкилбензола. Б. Э.

62661 П. Пропиточные и связующие битумные составы. Рендалл, Хастед (Treated bituminous and aggregate compositions. Rendall John L., Husted Donald R.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2716616, 30.08.55

Состав на битумной основе с добавкой 0,05—2% продукта конденсации хлорированных жидких нефтяных углеводородов преимущественно с 9—30 атомами С, содержащих 5—30% связанного Cl, с жидким алкиленполиамином (I), имеющим концевую группу NH_2. Продукт конденсации практически не содержит Cl и состоит главным образом из монозамещ. углеводородными радикалами I, NH_2-группы которых связаны преимущественно с неконцевыми атомами С углеводородных молекул. М. Щ.

62662 П. Способ разрушения нефтяных эмульсий. Смит (Process for breaking petroleum emulsions. Smith Alvin Howard) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2695883, 30.11.54

Предлагается деэмульгатор для разрушения нефтяных эмульсий типа вода в масле, содержащий синтетич. гидрофильные продукты, представляющие собой кислый неполный сложный эфир, полученный в результате р-ции между поликарбоновой к-той и с избытком оксипропилированным тририциноленном, при условии, что в него должно быть введено по крайней мере 20 молей окиси пропилена на рационолеиновый радикал и что должен быть использован по крайней мере один моль кислотного реагента на каждый реагирующий гидроксильный радикал. А. Ч.

62663 П. Способ обработки печной сажи. Суэйцер (Method of treating furnace carbon black.

Sweitzer Carl W.) [Columbian Carbon Co.]. Пат. США 2707672, 3.05.55

Предложен способ обработки печной сажи с целью получения пигмента глубоко-черного цвета, заключающийся в равномерном нагреве неподвижного, тонкого (не > 6 *мм*) ее слоя до 340—540° (ниже т-ры воспламенения сажи и не допуская перегрева какой-либо части слоя) и пропускании воздуха над слоем сажи. Обработка производится до тех пор, пока поверхность сажевых частиц будет полностью окислена, что показывает миним. значение pH сажи (2,5—3,5). Затем окислительная обработка сажи при той же т-ре продолжается, пока 5—75 или > 60 вес. % сажи не будет израсходовано при окислении без воспламенения. Пример: высокомодульная печная сажа обрабатывалась воздухом описанным выше способом при т-ре 482° в течение 150 мин., за которые выгорело 50% сажи, показатели оставшихся 50% сажи изменились следующим образом (первая величина до обработки, вторая после обработки): цвет 95, 150; диаметр частиц 55, 30 *мμ*, уд. поверхность 49, 89 $м^2/г$; pH 9,2, 2,4; адсорбция масла 0,95—1,67 $см^3/г$; адсорбция иода $26\cdot10^{-5}$, $181\cdot10^{-5}$. В. К.

62664 П. Способ производства сажи. Эндтер (Verfahren zur Herstellung von Ruß. Endter Friedrich) [Deutsche Gold und Silberscheideanstalt, vormals Roessler]. Пат. ГДР 7959, 22.09.54

Способ произ-ва сажи из жидких или газообразных углеводородов в присутствии воздуха и горючих, преимущественно H_2-содержащих газов, отличающийся тем, что отработанный газ, выходящий из камеры вместе с сажей, после полного или частичного отделения от сажи (содержание сажи в отработанном газе < 5%) поступает полностью или частично, однократно или многократно на циркуляцию, смешиваясь с горячим отработанным газом, выходящим из камеры. Отвод газа на циркуляцию производится с участка газопровода с миним. давлением; этот газ перед смешением охлаждается путем впрыскивания воды и скорость потока газа при этом < 1,0—0,5 *м/сек*. При применении в качестве исходного сырья жидких углеводородов, содержание недистиллируемого остатка в них не должно превышать 6—8%; жидкие углеводороды вводятся в камеру в парообразном состоянии; их испарение происходит за счет тепла сгорания отработанных газов или отработанных газов, разбавленных газами более высокой теплотворности. Применяемые горючие газы должны иметь теплотворность 2000—3000 $ккал/м^3$. Процесс ведется в присутствии катализаторов (MgO, CaO, BaO или BeO), что особенно необходимо при применении горючих газов, имеющих теплотворность < 2000 $ккал/м^3$ (напр., при применении отработанного газа в качестве горючего газа). М. П.

62665 П. Стабилизация подвода тепла к печи (Stabilising heat input to an oven) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 162250, 21.04.55

Предложен способ стабилизации подвода тепла газообразным топливом (Т) с переменной теплотворной способностью и плотностью к печи или другому устройству, в котором Т сгорает. Часть газа непрерывно отводится из входного газопровода в контрольную газовую печь (П), где сжигается, причем кол-во подвода газа к П регулируется таким образом, чтобы выделялось постоянное кол-во тепла. Кол-во газа, подаваемого в установку, регулируется спец. регулятором по расходу газа на П. Н. К.

62666 П. Производство ацетилена. Билс (Production of acetylene. Bills John L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2713601, 19.07.55

Процесс получения C_2H_2 включает подогрев реагирующих газов, состоящих преимущественно из кислорода и неароматич. углеводородов с т. кип. <400°, до т-ры ниже т-ры р-ции между компонентами; р-ция начинается при введении H_2-содержащего газа с т-рой ниже т-ры образования атомарного водорода. Кол-во вводимого H_2-содержащего газа составляет 0,5—5,0 молей H_2 на 1 моль исходного углеводорода. Т-ры реагирующих газов и H_2-содержащего газа регулируются таким образом, чтобы р-ция получения C_2H_2 протекала при т-рах 1100—1500°. Спустя 0,001—0,05 сек. после введения H_2-содержащего газа в подогретые реагирующие газы продукты р-ции охлаждаются до т-ры выше т-ры кипения воды, но ниже той, при которой может продолжаться р-ция; эти продукты р-ции пропускаются затем через теплообменник с водой для получения водяного пара и дальнейшего их охлаждения. Полученный водяной пар контактируют при надлежащей т-ре с металлом или окислом металла для получения H_2-содержащего газа, направляемого в процесс, и высшего окисла металла; остаточный газ процесса после выделения C_2H_2 контактируют с полученным высшим окислом металла для его восстановления. С. Г.

62667 П. Аппарат для получения ацетилена. Джонс (Acetylene gas producer. Jones Edward L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2697032, 14.12.54

Патентуется аппарат для частичного окисления CH_4. Удлиненная цилиндрич. камера из металла, выдерживающего т-ру р-ции частичного окисления, один конец которой закруглен, а другой вытянут в трубку с постепенно уменьшающимся диаметром, окружена на некотором расстоянии рубашкой. Внутри камеры по ее оси расположено устройство для ввода газа и связанная с ним горелка вогнутой формы. В стенках камеры имеются многочисленные отверстия, число и общий диаметр которых увеличивается в направлении поступления газов. Имеется также устройство для введения через указанные отверстия продуктов, предназначенных для охлаждения и замедления р-ции. Камера снабжена приспособлением для вывода продуктов, поступающих через вводное устройство и отверстия в стенках камеры, и радиально расположенным вводом между концом камеры и рубашкой для поступления дополнительных продуктов. Е. П.

62668 П. Жидкости с улучшенными вязкостно-температурными свойствами. Фано. (Liquids having improved temperature — viscosity relationship. Fano Ettore da) [John B. Pierce Foundation]. Пат. США 2726213, 6.12.55

Жидкость для гидравлич. систем, обладающая хорошей хим. стабильностью, неосмоляющаяся, не дающая осадков, не ядовитая, не корродирующая и со сравнительно пологой кривой вязкости. Эта жидкость состоит из ~ 83 вес. % крезилтриизопропилортосиликата и 17 вес. % 55%-ного р-ра полимеризованного метилового эфира акриловой к-ты в масле с т-рой вспышки ⩾ 95°. Р-р имеет т-ру вспышки 100° и т-ру воспламенения 107°. Разбавленный маслом до 30%-ного содержания твердых компонентов, р-р имеет вязкость 55 *сст* при 98° и число нейтр-ции 0,3. А. П.

62669 П. Улучшение качества бензина (Improving hydrocarbons) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 159882, 2.12.54

Патентуется процесс улучшения качества бензина, заключающийся в его обработке в несколько стадий в паровой фазе при скорости подачи 0,5—5 *кг* бензина на 1 *л* объема реактора, т-ре 450—500°, давл. 30—100 *атм*, в присутствии 3—10 молей H_2 на 1 моль бензина. В 1-й стадии 6-членные нафтены подвергаются дегидрогенизации в присутствии платинового катализатора или никельвольфрамсульфидного катализатора, без носителя или отложенного на неактивированном к-той. носителе. Продукты р-ции подвергаются гидрокрекингу в присутствии никель-вольфрамсульфидного ката-

лизатора, отложенного на Al_2O_3, активированной галоидоводородом или в-вом, выделяющим галоидоводород. Продукты гидрокрекинга при желании могут затем подвергаться дегидрированию, как в 1-й стадии. М. Щ.

62670 П. Способ получения высококачественных реактивных топлив. Биртлер, Дёйтлофф, Шкибик (Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen Mittelbenzins. Brithler Richard, Deutloff Erwin, Szkibik Christian) [VEB Kombinat «Otto Grotewhol»]. Пат. ГДР 8393, 27.10.54

Предлагается способ получения высококачественных реактивных топлив из средних и тяжелых масел, выделенных путем прямой перегонки нефти или из искусств. жидкого топлива, путем ароматизирующего расщепления без добавления водорода в условиях ДНД с последующим фракционированием полученного дистиллата на фракции до 160° и 160—280°, гидрированием фракции 160—280° в камере предварительного гидрирования под высоким давлением и выделением из продукта гидрирования фракции 150—250°. Пример: 433 *л* среднего масла (В), выкипающего в пределах 185—305°, содержащего 24% ароматич. углеводородов (АУ), дегидрируется над катализатором MoO_3/активированная земля при 50 *атм* и т-ре 476—510° при отношении 1,2 $м^3$ газа на *кг* сырья, в результате чего получается 355 *л* дистиллата, выкипающего в пределах 41—315° и содержащего 43,6% АУ. Из дистиллата выделена фракция, выкипающая до 170° (выход 45,7%, содержание АУ 32,2%, с октановым числом 66, и фракция, выкипающая выше 170° (выход 53,3%, содержание АУ — 53%). 185 *л* последней гидрируется над контактом сульфид вольфрама-сульфид-никеля при 275 *атм* и т-ре 365—390° с пропуском 0,6 *кг* сырья на 1 *л* катализатора в час при соотношении 2,0 $м^3$ газа на *кг* сырья. При этом получается 173 *л* дистиллата, выкипающего при 150—300° и содержащего 1% АУ, из которого разгонкой выделяют 147 *л* высококачественного реактивного топлива с пределами кипения 150—250°, вязкостью при 20° — 1,99 *сст* и т-рой застывания —62°. Достоинство метода состоит в том, что наряду с реактивным топливом, при расщеплении средних и тяжелых масел, получается в качестве побочного продукта хороший автобензин. Б. Э.

62671 П. Способ гидрирования окиси углерода (Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung) [Braunkohle-Benzin A.-G.). Пат. ФРГ 932907, 12.09.55

Способ гидрирования CO, при котором контактированию подвергаются свежий газ и часть газа, из которого при помощи активированного угля удалены продукты р-ции, состоит в том, что в цикл вводится свежий газ между контактной печью и установкой активированного угля после конденсаторов, служащих для удаления жидких продуктов р-ции, и после частичного отвода циркулирующих газов. Свежий газ в смеси с циркулирующим газом используется для сушки и охлаждения продутого паром адсорбера и, в случае надобности, для сушки охлажденного адсорбера после удаления адсорбировавшихся продуктов р-ции. Предварительная очистка реакционных газов способствует сохранению контакта, так как адсорбция на угле содержащихся в свежем газе смолообразователей вместе с бензиновыми углеводородами приводит к снижению содержания высококипящих полимеров. Приведена схема установки и описан принцип ее работы. Б. Т.

62672 П. Синтез углеводородов. Маттокс (Hydrocarbon synthesis. Mattox William J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2707713, 3.05.55

Предложен процесс синтеза жидких и газообразных олефинов из CO и H_2 на тонкоизмельченном, находящемся в псевдоожиженном состоянии Fe-катализаторе, промотированном малым кол-вом нелетучей галлоидной (Cl или Br) соли щел. металла. В реакционную зону вводится также неметаллич. галлоидное соединение, содержащее тот же галлоид, что и в промоторе, летучее в условиях р-ции синтеза. Получаемый продукт синтеза содержит олефины, кипящие в пределах бензина. В. К.

62673 П. Каталитическое метанирование газовых смесей, богатых окисью углерода (Procédé de méthanisation catalytique de mélanges gazeux riches en oxyde de carbone) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1074037, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 937 (франц.)]

Газы, подлежащие метанированию, пропускают одновременно с водяными парами через слой турбулизированной суспензии и катализатора, содержащего Ni и MgO. Е. П.

62674 П. Способ каталитического метанирования газовых смесей, содержащих CO и H_2. Роттиг, Шенк (Verfahren zur katalytischen Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen. Rottig Walter, Schenk Karl), [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 933803, 6.10.55

Предложен способ метанирования газовых смесей, содержащих CO и H_2, на катализаторе (К), содержащем предпочтительно Ni, MgO и кизельгур, при давл. $>$ 6 *кГ/см²* (предпочтительно 10—50 *кГ/см²*), отличающийся тем, что высота слоя К составляет не $<$ 5 *м* (предпочтительно 5—10 *м*), т-ра по высоте этого слоя в направлении движения газа повышается на $<$ 30° и нагрузка составляет 3000—10 000 *л/час* газа на 1 *л* К. По вариантам патента предлагается т-ры К поддерживать: на входе газа 150—180°, на выходе 180—300°. Подлежащий метанированию газ предлагается подвергать очистке, конверсии и отмывке от CO_2, а метанирование вести при том давлении, при котором производится отмывка от CO_2. Пример: газ состава (об. %): CO_2 2; CO 61; H_2 30; N_2 1,7; CH_4 5; C_nH_m 0,3; компремируется до давл. 15 *кГ/см²*, очищается очистной массой от H_2S и подвергается каталитич. конверсии, после чего его состав становится: CO_2 34,6; CO 7,3; H_2 53,3; N_2 1,2; CH_4 3,4; C_nH_m 0,2; этот газ очищается затем очистной массой от S, CN и смол, отмывается водой под давл. 15 *кГ/см²* от CO_2 до остаточного ее содержания 2,8% и метанируется на К содержащем: Ni 60 ч., MgO 5 ч. и кизельгура 35 ч.; К находится в вертикальных трубках диам. 30 *мм* и высотой 5 *м*, охлаждаемых снаружи водой под давлением, имеет т-ру на входе газа внизу 165° и на выходе газа вверху 205° и работает с нагрузкой 5000 *л/час* газа на 1 *л* К; газ после метанирования имеет состав: H_2 63,4; CH_4 33,2; $C_2H_6 + C_3H_8$ — 0,4, инертных 3; его теплотворность 4500 *кал/л* (исходный газ 3085 *кал/л*) В. К.

62675 П. Моторные топлива (Motor fuels) (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 163348, 30.06.55

Процесс получения моторных топлив или их компонентов из углеводородов или их смесей с интервалом т-р кипения, характерным для бензина, путем применения гидроформинга в присутствии катализатора, содержащего не менее 7 вес. ч. Mo, в виде окиси (MoO_3) или сульфида на 100 вес. ч. Al_2O_3. При нанесении окиси или сульфида Mo на Al_2O_3, полученную осаждением из р-ра соли Al, добавляется сильно разб. HF или в-во, выделяющее HF в этих условиях, в таком кол-ве, что $<$ 1 вес. ч. F приходится на 100 вес. ч. Al_2O_3. М. Щ.

62676 П. Топлива и способы их получения (Fuels and methods of making same) [Thomson Products Inc.]. Англ. пат. 691353, 13.05.53

Антидетонационная присадка к топливу содержит водно-спиртовой р-р из 90—100% воды и 10—90% одноатомного спирта (метанола, этанола или изопропанола) и небольшое кол-во смеси легкого жидкого углеводорода (порядка керосина) и более тяжелого растворимого в воде эмульгатора, ингибитирующего коррозию (напр., Na- или K-мыла олеиновой, стеариновой, линолевой, рициноловой или абиетиновой к-т, содержащих свободный глицерин или гликоль, напр. диэтиленгликоль), содержащего нефтяной сульфонат, предпочтительно Na-соль зеленых сульфокислот. Уд. вес. смеси тот же, что и водн. спирта. Присадка впрыскивается в двигатель внутреннего сгорания для смеси с моторным топливом. К топливу можно добавлять тетраэтилсвинец вместе с дибром- или дихлорэтиленом. Е. П.

62677 П. Топлива для двигателей внутреннего сгорания и их состав (Fuels for internal-combustion engines and compositions for the production of such fuels) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 709471, 26.05.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 99 (англ.)]

Топливо для двигателей внутреннего сгорания, представляющее собой бензин, к которому в небольших кол-вах добавлены тетраалкилсвинец и смесь галоидоуглеводорода в качестве выносителя и до 0,3 от теории органич. производного оксикислоты, водородного или кислородного соединений фосфора. Указанное производное содержит хотя бы один арильный радикал, присоединенный прямо или через кислородный атом к атому фосфора. Отношение содержания галоидоуглеводородного выносителя и фосфорного соединения лежит в пределах 3 : 2—15 : 1 от теоретического. И. Р.

62678 П. Способ и состав раствора для удаления отложений из двигателей внутреннего сгорания. Пирсалл (Process for removing deposits from internal-combustion engines and composition therefor. Pearsall Howard W.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2704733, 22.03.55

Способ удаления отложений из камер сгорания двигателей включает подогрев деталей, покрытых отложениями, до т-ры $> 65°$ и удаление осадков с помощью р-ра, состоящего (по объему) на $\sim$ 1/3 ксилола, 1/3 нефтяной фракции ароматич. характера, выкипающей в пределах 120—205° и имеющей высокую т-ру вспышки, и 1/3 диметилформамида. Растворившиеся отложения удаляют. И. Р.

62679 П. Присадки к смазочным маслам. (Produit d'addition aux huiles lubrifiantes) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1072289, 10.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 939 (франц.)]

К продукту р-ции S с металлич. солью многоатомного алкилфенола добавляют незначительное кол-во металлич. или NH_4-соли нафтяной сульфокислоты. Эту смесь прибавляют к минер. маслу в таком кол-ве, чтобы зольность масла лежала в пределах 0,5—2,5%. Е. П.

62680 П. Очистка масляных концентратов полимерных присадок для смазочных масел (Clarification of oil concentrates of polimeric material lubricating oil additives) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 707981, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 12, ii721 (англ.)]

Концентраты смазочных масел, содержащие 5—80% полимерных присадок (полимеры или сополимеры изобутилена, акриловые или метакриловые эфиры), нагревают до 100—120°, продувают в течение 5—60 мин. паром или HCl, NH_3, CO_2 и фильтруют. Е. К.

62681 П. Смазочное масло (Huile lubrifiante) [Standard Oil Development Co., Soc. Esso A.-G.). Франц. пат. 1073734, 28.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 1, 81 (франц.)]

Композиция, состоящая из минер. смазочного масла и незначительных кол-в растворимых в нем в-в, способных поглощать водн. кислые продукты, и смачивающего агента. Е. П.

62682 П. Способ производства смазочного масла (Lubricating oil manufacture) [Esso Standard Soc. An. Française]. Англ. пат. 708998, 12.05.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 104—105 (англ.)]

Способ получения смазочного масла для цилиндров паровой машины, состоящий в добавке к минер. смазочному маслу компонента, полученного следующим путем. Асфальт смешивают с жидкой пропан-бутановой смесью, содержащей 10—30 об.% пропана (предпочтительнее 15—30%), после чего рафинат, содержащий парафиновые и нафтеновые компоненты, подвергают очистке р-рителем, избирательно удаляющим нафтеновые углеводороды, а полученную высокомолекулярную парафиновую часть добавляют к минер. смазочному маслу. Е. К.

62683 П. Смазочный материал. Хютер (Schmiermittel. Hueter Richard). Пат. ГДР 8564, 13.11.54

Смазочный материал состоит из смеси жирного или нефтяного масла с эфирами алифатич. высокомолекулярных к-т и алифатич. спиртов, в которых хотя бы один из эфирообразующих компонентов разветвленного строения. Для этой цели подходят цетиловые эфиры 2-этиленгексановой и 2-гексилдекановой к-т (т. заст. —3° и —10° соответственно) и 2-гексилдециловый эфир стеариновой к-ты (т. заст. —7°). Напр., смесь копытного масла (т. заст. 0°) с 50 вес. % цетилового эфира 2-гексилдекановой к-ты начинает застывать лишь при —8°. А. Б.

62684 П. Некорродирующий смазочный состав. Карл, Сейбол (Non-corrosive lubricant composition. Karll Robert E., Sabol Albert R.). Пат. США 2726208, 6.12.55

Композиция, состоящая в большей части из маслянистого смазочного материала (вязкого минер. масла), с добавкой 0,1—10% растворимой в масле комплексной соли, полученной при р-ции при 10—100° между растворимой в масле металлич. солью K, Na, Ba, Ca или тяжелого металла нейтрализованного продукта р-ции сернистого фосфора с углеводородами с растворимой в воде солью многовалентного (напр., щел.-зем.) металла низкомолекулярной алифатич. насыщен. к-ты $C_1 - C_4$, или ацетата тяжелого металла (напр., Pb, Co, Cu), или муравьинокислого Pb, взятых в кол-ве 0,1—3,0 *экв* металла на каждый эквивалент металла продукта р-ции сернистого фосфора с углеводородами. Конечный продукт р-ции дегидратируют при 121—177° при пропускании инертного газа. Для получения состава к маслу добавляют более 10% указанных продуктов и разбавляют маслом до конц-ии 0,1—10%. Е. П.

62685 П. Смазочный состав. Титер (Lubricant. Teeter Ford C.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 511032, 15.03.55

Смазочный состав на основе минер. масла, содержащий 0,1—10% соединения, полученного при действии 0,5—5 молей S_2Cl_2 или SCl_2 на продукт р-ции (идущей при 120—205°) 5—9 молей бициклич. терпена (напр., α-пинена) с 2 молями сульфида P (напр., P_2S_5) и 0,5—3 молями низшего одноатомного алкилфенола или низшего алифатич. одноатомного спирта, в условиях т-ры 40—95° (40—50°). М. Щ.

62686 П. Смазочные составы. Эванс, Хитчкок (Lubricating compositions. Evans E. A., Hitchcock N. E. F.) [Wakefield & Co., Ltd, C. C.]. Англ. пат. 709262, 19.05.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 105 (англ.)]

Смазочный состав, стабильный к окислению и эмульгирующийся в воде, состоит из минер. масла, эмуль-

гатора, представляющего собой щел.-металлич. соль алкилсульфоната, и стабилизатора полиэтиленгликоля с мол. в. ⩾200. Е. К.

62687 П. Синтетический смазочный состав. Янг, Котл, Бич (Synthetic lubricating composition. Young David W., Cottle Delmer L., Beach Leland K.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2710877, 14.06.55

В состав смазочной композиции, обладающей выдающимися смазывающими свойствами, входит сложный эфир общей ф-лы: $ROOC-(CH_2)_n-COOR^1OOC-(CH_2)_n-COOR$, где R — алкил или тригалоидозамещ. алкил C_2-C_{18}, R^1 — алкилен или оксиалкилен C_1-C_{30}, а n — число от 1 до 8; по крайней мере один радикал R содержит атом Cl или F. Е. П.

62688 П. Синтетическое смазочное масло. Шмидл (Synthetic lubricating oil. Shmidl Albert J.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2698324, 28.12.54

Стойкая против окисления смазочная композиция, представляющая собою продукт р-ции 2—4 ч. моноциклич. алкилнафтена (т-ра выкипания 30—220°) с 1 ч. олефина (имеющего двойную связь у α-углеродного атома и содержащего 5—13 атомов С) и фенотиазина в кол-ве 0,1—1,0 вес. %, считая на олефин. Р-ция идет при т-ре от —20 до 120° в присутствии катализатора типа $AlCl_3$, взятого в кол-ве 1—5%, считая на олефин. Е. К.

62689 П. Способ получения синтетических углеводородных масел. Стейншлегер (Process for the synthetic manufacture of hydrocarbon oils. Steinschlaeger Michael). Канад. пат. 508493, 28.12.54

Предложен способ получения синтетич. углеводородных масел: а) водяной газ (ВГ) (газ синтеза I), очищенный от S и других нежелательных примесей и содержащий CO и H_2 в объемных отношениях от 1 : 1,5 до 2 : 1, нагревают до 150—250° в присутствии катализаторов Co, Ni или Fe при атмосферном или повышенном давлении, причем получают продукт, богатый олефинами, и остаточный газ I. Последний смешивают с газообразными или жидкими углеводородами и эту смесь обрабатывают CO_2 или паром, или смесью того и другого при т-ре 800—1500°, причем получается газ синтеза II, который нагревают в другом реакторе при атмосферном или повышенном давлении до 150—250° и получают продукт, богатый олефинами, и остаточный газ II; б) остаточный газ I разделяют на 2 части. 1-ю часть обрабатывают вышеописанным образом и получают газ синтеза II′, 2-ю часть остаточного газа I смешивают с ВГ, или ВГ, предварительно подвергнутым нагреванию с паром при 400—500°, или же со смесью этих двух газов и получают газ синтеза II″, который смешивают с газом синтеза II′, полученную смесь, называемую газом синтеза II, нагревают с Co-, Ni- или Fe-катализатором при 150—250° и атмосферном или повышенном давлении и получают новую порцию первичных продуктов, богатых олефинами, и остаточный газ II; в) остаточный газ II разделяют на две части «А и «Б». «А» смешивают с газообразными или жидкими углеводородами и обрабатывают CO_2 или водяным паром, или же смесью того и другого при 800—1500°, причем получают газ синтеза III′. «Б» обрабатывают подобным же образом и смешивают с ВГ, или же ВГ, обработанным водяным паром при 400—500°, или же смесью обработанного и необработанного ВГ, и получают газ синтеза III″. Этот газ смешивают с газом синтеза III′ и такую смесь — газ синтеза III — нагревают в присутствии Co-, Ni- или Fe-катализаторов при 150—250° и атмосферном или повышенном давлении, причем образуется продукт, богатый олефинами и остаточный газ III; г) патентуется вариант обработки остаточного газа I, ВГ или ВГ, обработанным паром, или их смесью, из которых частично или полностью удален CO_2. Е. П.

62690 П. Способ получения консистентной смазки на кальциевом мыле. Рёдинк (Werkwijze ter bereiding van een calciumsmeervet. Reudink Hendrik L.) [N. V. De Bataatsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 73989, 15.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12400 (англ.)]

Патентуется получение Ca консистентной смазки. Ca-смазку, приготовленную обычным образом из смазочного масла и Ca-мыла, смешивают при т-ре ниже каплепадения (предпочтительно до 20—30° и при перемешивании с расплавленным парафином (I) с т. пл. > 50° (60—80°). Компоненты берутся в отношениях от 3 : 1 до 1 : 2. В качестве I можно применять макро- и микрокристаллич. парафин или содержащее парафин минер. масло, напр. крекинг-остатки после получения олефинов из высших парафинов. Содержание мыла в консистентной смазке менее 10%, напр. 4—7 вес. %. Пример: смесь 86,5 вес. ч. легкого минер. масла и мыла из 2,1 вес. ч. $Ca(OH)_2$ и 13,5 вес. ч. смеси, содержащей (60 вес. %) олеиновую, стеариновую и пальмитиновую к-ты, и затем охлаждают до комнатной т-ры. Равное кол-во парафинистого крекинг-остатка с т. пл 58° нагревают до 70° и при перемешивании прибавляют к вышеописанной смазке для снижения т-ры смеси до 40°. Получают смазку с пенетрацией 220 при 25°, т-рой каплепадения 97° и с содержанием жирных к-т 6,7 вес. % и небольшого кол-ва воды для стабилизации. Е. П.

62691 П. Консистентная смазка. Моруэй (Composition de graisse lubrifiante. Morway Arnold J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1072598, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 4, 748 (франц.)]

Консистентная смазка, состоящая в основном из смазочного масла и небольшого кол-ва (5—15%) загустителя, представляющего собой смесь взятых примерно в эквимолекулярных кол-вах мыл одноатомного металла предельных жирных к-т $C_{12}-C_{22}$ и соли двувалентного металла карбоновых к-т C_1-C_5. Е. П.

62692 П. Смазочные композиции, стойкие к растворителям. Кимберлин, Смолл (Solvent resistant greases and lubricating compositions. Kimberlin Charles N., Small Augustus B.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 512342, 26.04.55

Консистентная смазка, способная противостоять растворяющему действию низкокипящих углеводородов, состоящая в основном из неорганич. гидрогеля, в котором вода замещена многоатомным спиртом, напр., глицерином или мономерным либо полимерным этилен- или пропиленгликолем. Смазочная композиция содержит 6,4—13,5 вес. % SiO_2 и 57—93,6 вес. % жидкого многоатомного спирта. Г. М.

62693 П. Композиция типа эмульсии для волочения проволоки, содержащая соли карбоксиалкилцеллюлозы. Роден (Emulsion type drawing compounds containing carboxyalkyl cellulose salts. Roden Harry) [The Texas Co.]. Пат. США 2697072, 14.12.54

Улучшенный смазочный состав для механич. обработки, состоящий в основном из водн. эмульсии нафтенистого смазочного масла с вязкостью 60—71 *ccm* при 100° и содержащий 5—20 вес. % (на весь состав) мыла, полученного омылением шерстяного жира небольшим избытком щелочи, 10—70 вес.% (на весь состав) тонкоизмельченного $CaCO_3$, 0,1—1,0 вес.% Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и 0,5—10 вес.% воды. Е. П.

62694 П. Очистка смазочных масел. Кувада, Сугавара (Refining of lubricating oils. Kuwada Tsutomu, Sugawara Vujiro).

Япон. пат. 633, 4.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14180 (англ.)]

Трансформаторное масло, вызывающее коррозию Cu, нагревают в течение 20 мин. при 100° с активированной отбеливающей землей (5% от веса масла), содержащей 0,25% $CuCO_3$. Получают трансформаторное масло, не корродирующее Cu; аналогичный эффект дает активированная Al_2O_3 и Cu-порошок. Е. К.

62695. **Извлечение из глины масла после его контактной очистки.** Поллок (Recovery of oil from spent clay used in the clay treatment of lubricating oils. Pollock J. E.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 707606, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 11, ii578 (англ.)]

Масло, оставшееся на глине после контактной очистки, извлекают путем обработки глины экстрактом, полученным после очистки нефтяной фракции избирательным р-рителем, напр. экстрактом после обработки SO_2 керосина, фенольным или фурфуроловым экстрактом минер. масла. Р-ритель отгоняют, желательно после предварительной фильтрации. Е. К.

См. также: 60796, 60869, 61079, 61333, 61589, 61590, 61800, 62490, 63464, 63855, 64006, 64045

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

62696. **Приготовление метилакрилата.** Филипеску, Дэнчулеску, Шарль (Prepararea acrilatului de metil. Filipescu Miltiade Dănciulescu Alexandra, Charles Rosita), Rev. chim., 1953, 4, № 12, 38—59 (рум.)

Метод получения метилакрилата (I) из этиленциангидрина (II), позволяющий производить в одну фазу гидролиз и этерификацию II по схеме: $CH_2(OH)CH_2CN + H_2SO_4 + CH_3OH \rightarrow CH_2=CHCOOCH_3 + NH_4HSO_4$. 86 *г* II, в присутствии 5 вес.% гидрохинона, в токе N_2 и при т-ре 140—150° быстро, по каплям, прибавляют смесь CH_3OH и 96%-ной H_2SO_4, подогревают еще 0,5 час. при т-ре р-ции и из реакционной смеси отгоняют неочищ. I (вначале т-ра бани 150—160°, а к концу 170°), который промывают 15%-ным р-ром NaCl для удаления CH_3OH, прибавляют 2—3% гидрохинона, сушат $CaCl_2$ и перегоняют с колонкой Глинского. Чистый I, т. кип. 77—80°, d^{20} 0,952, n^{20} 1,4600. I хранят в темной посуде на холоду с добавкой 1% гидрохинона. А. М.

62697. **Превращение олеиновой кислоты в элаидиновую кислоту в присутствии селена в качестве катализатора.** Мехта, Рао, Рао (Elaidination of oleic acid with selenium as catalyst. Mehta T. N., Rao C. V. N., Rao K. S.), Indian. Soap. J., 1955, 21, № 2, 37—38 (англ.)

Исследовано превращение олеиновой к-ты в элаидиновую к-ту (I) при нагревании с 0,3% Se при 200° и с 0,5% Se при 220—225°. Превращение достигает максимума (41,34% и 47,70%, соответственно) при 2-час. нагревании; при увеличении длительности выходы I, вследствие побочных р-ций, начинают падать. Это падение обнаруживается лишь при определении I по спиртовому методу с применением Pb-солей; при определении по инфракрасному методу снижение выходов I не определяется, так как определяются все изомерные *транс*-кислоты, независимо от положения двойной связи. Таким образом, при нагревании олеиновой к-ты с Se происходит не только превращение *цис*-кислоты в *транс*-кислоту, но и изомеризация двойной связи. В. У.

62698. **Синтез этиламинов из ацетальдегида, водорода и аммиака в присутствии нового дегидратирующе-гидрирующего катализатора.** Трещанович, Яворская, Казьмерович (Synteza etyloamin z aldehydu octowego, wodoru i amoniaku w obecnosci nowego kontaktu dehydratacyjno-uwodorniającego. Treszczanowicź E., Jaworski I., Kazmierowicź W.), Przem. chem., 1955, 11, № 1, 36—39 (польск.; рез. русс., англ.)

Проведены сравнительные исследования синтеза этиламинов (I) на опытной установке в присутствии двух различных катализаторов (К). Старый катализатор (СК), содержавший 7,9% Ni, 2,1% Cr_2O_3 и 90% пемзы, обладал сильными гидрирующими и слабыми дегидратирующими свойствами. Новый катализатор (НК), содержащий 49% Ni и 51% Al_2O_3, обладал сильными гидрирующими и дегидратирующими свойствами. Опыты проводили в реакторе высотой 1000 *мм*, шириной 350×35 *мм* (в сечении реактор имел форму сплюснутого эллипса). Распределение т-ры в реакторе: низ 134—135°, середина 152—162°, верх 163—175°. Загрузка: H_2 400 *л/час*, CH_3CHO 400 *л/час*, NH_3 200 *л/час*, циркулирующих газов 4000 *л/час*. Время контакта 2,4 сек. В присутствии НК неочищ. продукт содержал больше диэтиламина (II), являющегося главным целевым продуктом, чем при работе с СК в тех же условиях процесса. При одинаковых прочих условиях наблюдается большая разница в содержании II в продукте, получаемом со свежим *К* (22,3%) и К, работавшим 10 дней (28,8%). Изменение состава продуктов объясняется различным механизмом процесса в присутствии свежего К и К, работавшего продолжительное время. Это подтверждается тем, что в случае применения НК сразу получали (при тех же условиях процесса) продукт, содержавший 28,6% II. Через 1 месяц работы продукт р-ции, проводившейся с СК, содержал 58,7% I, в том числе 26,3% II, в случае применения НК — 64,5% I, в том числе 35,1% II, примесь альдегидов 0,5% и 0,1% соответственно. Преимуществом НК является также устойчивость к перегревам и повышенная механич. прочность (после 1 месяца работы у СК открошилось ~ 30% массы, у НК ~ 0,5%). Приведена схема установки. Л. П.

62699. **О силиконах. XVIII. Определение температуры воспламенения некоторых кремнийорганических соединений.** Рейтер (Über silikone, XVIII. Über die Bestimmung der Zündtemperatur einiger definierter siliziumorganischer Verbindungen. Reuther H. Chem. Technik, 1953, 5, № 6, 330—331 (нем.)

Определена т-ра воспламенения (на воздухе) ряда кремнийорганич. соединений: гексаметилдисилоксана (350°), триметилсиланола (395°), трихлорсилана (220°), метилтрихлорсилана (>400°), диметилдихлорсилана (>400°), триметилхлорсилана (345°), триэтоксисилана (250°), тетраэтоксисилана (235°), тетрапропоксисилана (285°) и октаметилциклотетрасилоксана (480°). Т-ру воспламенения определяли, быстро приливая из пипетки 0,1 *мл* испытуемого в-ва в грушевидную колбу емк. 160 *мл*, наполовину погруженную в нагревательную баню. Для наполнения бани применяли при т-рах до 250° силиконовое масло, а при более высоких т-рах — сплав Pb с Sb (эвтектич. т-ра 249°). Воспламенение кремнийорганич. в-в происходило с задержкой до 15 сек. Точность определения т-ры воспламенения ± 5°. Часть XVII см. РЖХим, 1956, 52870. Б. М.

62700. **О силиконах. XXI. Возможности технического применения эфиров ортокремневой кислоты.** Вейст (Über Silikone. XXI. Technische Anwendungsmöglichkeiten von Kieselsäureestern. Weist M.), Chem. Technik, 1954, 6, № 2, 63—70 (нем.)

Рассматриваются метод получения и физ.-хим. свойства эфиров ортокремневой к-ты (I). Перечисляются следующие важнейшие области применения алкильных эфиров I (и продуктов их конденсации) и в первую очередь тетраэтилортосиликата: пропитка тканей и дру-

гих волокнистых материалов с целью сообщения им жесткости и способности к формованию, а также для аппретирования, склеивания и придания им огнестойкости; применение в качестве связующего в лаках и красках, предназначенных для защиты изделий из камня и для термостойких и атмосферостойких покрытий; добавки к масляным и эфироцеллюлозным лакам для уменьшения времени их высыхания и для повышения огнестойкости; связующее в композициях, применяемых для покрытия восковых моделей, предназначенных для прецизионного литья металлов; изготовление термостойких замазок, различных твердых термостойких материалов, «белой сажи» (мелкодисперсной SiO_2); применение для защиты от коррозии, против пенообразования, для пропитки дерева, как носителей катализаторов и т. д. Высококипящие и термостойкие арильные и смешанные алкиларильные эфиры I применяются преимущественно как жидкие теплоносители. Часть XX см. РЖХим, 1956, 61900. С. Ш.

62701. Противоточное разделение в системе «жидкость — жидкость» для смеси ментола с ментилацетатом. Свинтоский, Курамото, Хигути (The liquid-liquid countercurrent separation of a menthol-menthyl acetate mixture. Swintosky J. V., Kuramoto R., Higuchi T.), J. Amer. Pharmac. Assoc., 1953, **42**, № 11, 666—668 (англ.)

С целью введения в практику непрерывного многоступенчатого аппарата (экстрактора) для разделения летучих масел методом противоточного распределения в несмешивающихся р-рителях испытана, для предварительных исследований, система из 5 простых делительных воронок. Показано, что наиболее эффективное разделение двух в-в с помощью двух р-рителей, взятых в равных объемах, может быть достигнуто, если значение коэффициента распределения (К) одного в-ва равно обратному значению К другого. Так, при разделении смеси ментола (I) и ментилацетата (II) с помощью смеси CH_3OH+H_2O (90,5/9,5 по объему) и петр. эфира К для I 0,34, а для II 1/034. В каждую из 5 делительных воронок помещают по 100 *мл* петр. эфира, затем в 1-ю воронку вливают р-р 2*г* I и 2*г* II в 100 *мл* смеси $CH_3OH + H_2O$, содержимое воронки взбалтывают, затем разделяют слои и нижний слой переносят в следующую воронку, а в 1-ю прибавляют 100 *мл* смеси CH_3OH-H_2O и процесс продолжают до включения всех воронок (4 переноса), после чего в первой воронке содержание I 1,24%, а содержание II 98,76%, в 5-ой — содержание I 98,73%, а II 1,27%. Подсчитано, что полное разделение I и II в тех же условиях может быть достигнуто при 20-ступенчатом экстракторе. И. Г.

62702. Оценка $MgO—SiO_2$-катализаторов для синтеза бутадиена из этилового спирта на основании их поведения при окислении индигокармина. Лещинская Лещинский, Трещанович (Ocena kontaktów $MgO—SiO_2$ do syntezy butadienu z alkoholu etylowego na podstawie zachowania się w reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu. Leszczyńska H., Leszczyński Zb., Trezczanowicz E.), Przem. chem. 1955, **11**, № 1, 45—47 (польск; рез. русс., англ.)

Установлена зависимость между активностью $MgO — SiO_2$-катализатора в синтезе бутадиена из спирта и активностью в р-ции окисления индигокармина (I) [методику определения см. Krause, Przem. chem., 1950, 6 (29), 377]. С польским катализатором (ПК), содержащим 70,1% MgO и 29,9% SiO_2, уд. активная поверхность — 1,0, полное обесцвечивание I достигалось за 13 мин., с заграничным катализатором (ЗК), содержащим 60,0% MgO и 40,0% SiO_2, уд. активная поверхность после активации 1,0, полное обесцвечивание I достигалось за 15 мин. После активации при 480° у ПК и ЗК время обесцвечивания I повысилось за 28 мин., при нагревании ПК и ЗК до 700° в течение 6 час. время обесцвечивания I у ПК повысилось до 77 мин., у ЗК — до 57 мин. Рентгенограммы ПК и ЗК близки между собой. ЗК обладает примерно той же активностью, что и ПК, но менее чувствителен к перегревам. Предложено метод определения времени, необходимого для полного обесцвечивания I, применять в качестве экспресс-метода контроля активности катализатора при его приготовлении, активации, работе и регенерации. Л. П.

62703 П. Гидрирование окиси углерода (Hydrogenation of carbon monoxide) [Gewerkschaft Rheinpreussen]. Австрал. пат. 159100, 14.10.54

Для сохранения и (или) повышения выхода парафина при гидрировании CO в присутствии Fe-катализатора последний периодически обрабатывают соединением щел. металла по мере того, как снижение выхода парафина достигает заметной величины. Ю. Г.

62704 П. Оксосинтез (Process for the oxo synthesis of oxygenated hydrocarbon compounds and the resulting oxygenated hydrocarbon compounds) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 698554, 21.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 225 (англ.)]

Смеси алкенов, напр., продукт крекинга остатков минер. масла, содержащих парафин, могут быть применены для оксосинтеза, после обработки, напр., H_2SO_4, нафталинсульфокислотой, H_3PO_4, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, природной или искусств. глиной, силикагелем или бокситом для удаления легко полимеризующихся соединений; при этом остается $\leqslant$ 1% 2-алкилалк-1-ена (I) [малеиново-ангидридное число (МА) 1—3]. Так, фракцию алкенов с 6—8 атомами С, полученную термич. крекингом парафина (Br-число 151, МА — 32), содержащую 5,1% I и всего 83% моноалкенов, перемешивают 15 мин. с 4% по весу 98%-ной H_2SO_4, верхний слой отделяют, промывают 2%-ным водн. NaOH и перегоняют; при этом получают 87% продукта (Br-число 150, MA1), содержащего 6% I и 87% моноалкенов и пригодного для оксосинтеза. Продукт устойчив к окислению 100 мин. в отсутствие ингибитора и 2400 мин. в присутствии ингибитора; устойчивость к окислению исходного продукта 30 и 300 мин. соответственно. Е. Л.

62705 П. Способ получения аналогов бензола с открытой цепью углеродных атомов. Вудс (Open chain analogs of benzene and methods of preparation. Woods Gilbert Forrest), Пат. США 2707196, 26.04.55

Указанные в-ва типа полиенов с конъюгированными двойными связями получают р-цией 2,4-пентадиеналя с реактивом Гриньяра, имеющим в качестве углеводородного остатка алкил или аллил. При этом получают ненасыщ. спирт, каталич. дегидратацией которого в присутствии активированной Al_2O_3 получают соответствующий ненасыщ. углеводород, напр. 1,3,5,7-октатетраен. В. К.

62706 П. Процесс полимеризации этилена. Хуксема, Питерс (Etylene polymerization process. Hoeksema Herman, Peters Edwin F.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2702288, 15.02.55

Катализатор полимеризации C_2H_4, C_3H_6 и их смеси, содержащий $\geqslant$ 1 вес.% соединений MoO_3 и γAl_2O_3, TiO_3, ZrO_2, активируют перед применением частичным восстановлением MoO_3 и других окислов восстанавливающим газом при т-ре $\geqslant$ 300°. Активность такого катализатора в течение процесса полимеризации снижается. Дезактивированный катализатор нагревают при 400—750° в присутствии твердых или жидких углеводородов, разлагающихся при этой т-ре, без ввода дополнительного водорода до повышения активности катализатора. Ю. Г.

62707 П. Полимеризация и гидрирование углеводородов в присутствии окиси никеля Кларк (Hydrocarbon polymerization and hydrogenation process catalyzed by nickel oxide. Clark Alfred) [Phillips Petroleum Co.). Пат. США 2706211, 12.04.55

Процесс полимеризации углеводородов осуществляют в присутствии свежеактивированного NiO-катализатора до частичной его дезактивации, делающей дальнейшее применение его в этом процессе неэкономичным. Такой дезактивированный катализатор используют в процессе гидрирования углеводородов. При дальнейшей значительной дезактивации катализатор активируют и возвращают в начальную стадию. Дана схема процессов. Ю. Г.

62708 П. Способ получения 1,2-дихлорэтилена. Фрувирт (Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthylen. Fruhwirth Otto) [Donau Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 926487, 18.04.55

Способ получения 1,2-дихлорэтилена (I) р-цией примерно эквивалентных кол-в C_2H_2 и Cl_2 в среде безводн. р-рителя, в котором суспендированы или растворены $FeCl_3$ и $HgCl_2$. Равные объемы C_2H_2 и Cl_2 вводят при перемешивании в сосуд с кипящим I, в котором растворено 0,1 $FeCl_3$ и 0,01% $HgCl_2$. Получают I с т. кип. 49°, выход 90%, считая на C_2H_2. 10 объемн. ч. C_2H_2 и 11 объемн. ч. Cl_2 вводят в скруббер с железной насадкой и циркулирующим тетрахлорэтаном с добавкой небольших кол-в $HgCl_2$ и т-ре 45°, поддерживаемой помещенным внутрь холодильником. Перегонкой реакционной смеси выделяют 87% I, 7% тетрахлорэтана и C_2H_2. В. К.

62709 П. Производство дихлоргидрина из хлористого аллила. Джонсон (Production of dichlorohydrin from allyl chloride. Johnson George F.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2714123, 26.07.55

Хлористый аллил (I), вода (II) и хлор (III) проходят последовательно ряд реакционных зон. II подается непрерывно в первую зону. В каждую из зон подаются непрерывно примерно эквимолекулярные кол-ва I и III. Из последней зоны отводят водн. р-р дихлоргидрина. При этом способе взаимодействие реагентов осуществляется в большом разбавлении и снижаются потери за счет побочных продуктов. Я. Ш.

62710 П. Гидрирование окиси углерода (Hydrogenation of carbon monoxide) [Ruhrchemie A.-G. Lurgi-G. Fur Warmetechnik, m. b. H.]. Австрал. пат. 159899, 9.12.54

Процесс получения кислородсодержащих органич. соединений гидрированием окиси углерода, заключающийся в том, что газ синтеза (молярное отношение $CO : H_2 = 1 : 1,2$) реагирует над осажденным и восстановленным Fe-катализатором, содержащим окисел щел. металла или карбонат щел. металла (I), способный в условиях гидрирования разлагаться до окисла. Кол-во I, рассчитанное на $K_2O > 5\%$ от веса Fe. Перед применением катализатор восстанавливают так, чтобы $> 60\%$ Fe находилось в виде металла. Ю. Г.

62711 П. Усовершенствование в синтезе спиртов. Мецвейллер, Темплтон, Досса (Perfectionnements à la synthèse des alcools. Metzweiller Joseph K., Templeton Hugh E., Daussat Russell L.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1072580, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 107 (франц.)]

Альдегиды, загрязненные соединениями Co, обрабатывают водн. р-ром органич. к-ты (уксусной к-ты). При этом соединения Co, растворенные в альдегиде, переходят в соединения, растворимые в воде. Альдегид и водн. р-р соединений Co разделяют, и водн. р-р соединений Co, в котором Co находится как в виде анионов, так и катионов, при размешивании подщелачивают до pH ~ 7, после чего окисляют р-р для осаждения почти всего растворенного Co. Осадок обрабатывают к-той для превращения Co в катионы, получая затем кобальтовые мыла. О. С.

62712 П. Способ получения спиртов. Реппе, Тёпель, Кутепов, Росс (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen. Reppe Walter, Toepel Tim, Kutepow Nikolaus v., Ross Herbert) [Badische Anilin- &Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 921932, 7.01.55

Способ состоит в проведении р-ции между алифатич. или циклич. олефинами (этиленом. пропиленом, *н*- и *изо*-бутиленом, октиленом, бутадиеном, изопреном, пипериленом, циклогексеном, октагидронафталином, терпенами), водой и CO или HCOOH в присутствии аминов (предпочтительно третичных аминов с низкомолекулярными алкильными или оксиалкильными группами, напр. $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_2NC_2H_4OH$, $(C_2H_7)_3N$, гетероциклич. аминов типа N-бутилпирролидина, или их смесей), в присутствии карбонилов металлов или солей гидрокарбонилов металлов (предпочтительно $Fe(CO)_5$) и связывающего амины агента — минер. к-ты или ее кислой соли (HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_3, H_3PO_4, карбоновых к-т $\geqslant 2$ атомами C, в том числе циклич., ароматич. и гетероциклич. моно- и поликарбоновых к-т, в частности лимонной и винной). Получаемые спирты содержат на 1 атом C больше, чем исходный олефин. В случае диолефинов реагирует с образованием спиртовой группы лишь одна этиленовая связь; другая подвергается гидрированию. Р-цию проводят в автоклаве предпочтительно при т-рах между 80 и 150° и давл. 20—200 *ат*. Так, смесь 400 ч. *н*-бутилпирролидина и 100 ч. C_4H_9OH нейтрализуют при охлаждении 400 ч. 40%-ной H_2SO_4, разбавляют 200 ч. воды (pH 7) смешивают со 110 ч. $Fe(CO)_5$, переносят в автоклав, пропускают N_2, и при давл. 30 *ат* обрабатывают смесью $C_3H_6 + CO$ (объемн. соотношение 1 : 3), нагревают с перемешиванием до 120°, добавляют указанную смесь до давл. 100 *ат* и выдерживают при этом давлении 20 час., после чего подкисляют разб. H_2SO_4 и перегоняют: выход — 286 ч., *н*-C_4H_9OH (т. кип. 117°). Приведены и другие примеры получения *н*-C_4H_9OH и получение *н*-C_3H_7OH из этилена. Я. К.

62713 П. Теломеризация этилена и насыщенных одноатомных спиртов. Эрчак (Telomerization of ethylene and saturated monohydric alcohols. Erchak Michael, Jr) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2713071, 12.07.55

Жидкую смесь насыщ. спиртов, преимущественно с 5—30 атомами C, получают р-цией 1 моля этилена с 1—6 молями низшего насыщ. одноатомного спирта, имеющего не более 8 атомов C, при 220—340° и 70—350 *ат* в присутствии H_2O_2 в качестве катализатора, H_2O_2 берут в кол-ве 0,1—0,3 ч. (считая на 100%-ную H_2O_2) на 100 ч. вводимого в реакционную зону низшего спирта. И. Ш.

62714 П. Синтез высших спиртов из низших. Кобаяси (低級アルコールより高級アルコールの合成法. 小林力夫), Япон. пат. 3217, 14.5.55

Синтез высших спиртов по р-ции Гербе требует применения высоких т-р и давления и часто сопровождается потерями спирта за счет побочной р-ции окисления. В предлагаемом способе высшие спирты получают с высоким выходом за счет применения основного и вспомогательного катализатора (ВК) р-ции. В этих условиях конденсация низших спиртов происходит легко при т-рах $> 130°$, в особенности при 160—200°; для спиртов с т. кип. $< 130°$ требуется лишь незначительное повышение давления; почти отсутствуют потери спирта за счет окисления. ВК служит MgO в смеси с соединениями Ni, Al, Cu и др.; эффективными являются добавки небольших кол-в Cr, Mn, Zn и некоторых др. элементов. ВК готовят добавлением горячего

р-ра 1 моля Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 500 *мл* воды, содержащего 58 *г* MgO, к р-ру 1,3 моля Na_2CO_3 в 500 *мл* воды; образовавшийся осадок промывают водой, сушат 20 час при 105—110°, растирают в порошок и восстанавливают в токе H_2 при 400°, затем постепенно охлаждают до т-ры ~ 20° в токе N_2. 1 *г* полученного катализатора (К), 0,5 моля $C_5H_{11}OH$ с т. кип. 128—132° и 0,1 моля KOH помещают в трехгорлую колбу с мешалкой и приспособлением для измерения выделяющейся при р-ции воды, нагревают 3 часа на масляной бане, поднимая т-ру до 157°; после охлаждения массу встряхивают с водой, органич. слой перегоняют и получают 0,15 моля $C_{10}H_{21}OH$ (I) с т. кип. 198—210°, выход 83%. Водн. слой подкисляют, перегоняют в вакууме и выделяют 0,029 моля *изо*-C_4H_9COOH. 1 *г* К, 0,25 моля *перв*-C_4H_9OH, 0,25 моля *втор*-C_4H_9OH и 0,1 моля KOH нагревают 8 час. в том же приборе, применяя небольшое избыточное давление, получают 0,12 моля 2-этил-3-метилпентанола и 0,04 моля масляной к-ты (II). 1 *г* К, приготовленного по вышеописанному методу из MgO — Ni — Cr (1 : 1 : 0,05), 0,5 моля C_4H_9OH и 0,1 моля NaOH (80% водн. р-р), нагревают 6 час., повышая т-ру до 132°. Получают 0,14 моля 2-этилгексанола с т. кип. 180—185°, выход 84%, и 0,04 моля II. 1 *г* К, приготовленного из MgO — Cu — Mn (1 : 1 : : 0,05), 0,5 моля C_4H_9OH и 0,1 моля Na нагревают 5 час. при 120—132°; получают 0,13 моля 2-этилгексанола, выход 77% и 0,05 моля II, 1 *г* К из MgO — Co — Mo (1 : 1 : 0,5), 0,5 моля C_6H_3OH и 0,1 моля K_2CO_3 (70% водн. р-р) нагревают 4 часа; получают 0,18 моля 2-бутилоктанола с т. кип. 105—110°/25 *мм*, т. пл. 126° и 0,02 моля капроновой к-ты. 1 *г* К MgO — Ni — Cr — Cu (1 : 1 : 0,05 : 1), 0,25 моля C_4H_9OH, 0,25 моля $C_5H_{11}OH$ и 0,1 моля KOH нагревают ~ 8 час. при 120—140°, получают 0,02 моля $C_8H_{17}OH$ с т. кип. 180—185°, 0,09 моля $C_9H_{19}OH$ с т. кип. 190—195° и 0,04 моля I, т. кип. 198—210°. 1 *г* К MgO — Al — Co — Cr (0,7 : 0,3 : 1 : 0,05). 0,5 моля C_3H_7OH и 0,05 моля NaOH нагревают ~ 10 час. при 160°, получают 0,12 моля 2-метилпентанола и 0,03 моля C_2H_5COOH. 1 *г* К MgO — животный уголь — Fe — Cu (0,8 : 0,2 : 0,8 : : 0,2), 0,5 моля $C_5H_{11}OH$ с т. кип. 128—131° и 0,05 моля KOH нагревают при незначительном избыточном давлении; через 5 час. т-ру поднимают до 160°. Выделяют 0,16 моля I и 0,02 моля *изо*-C_4H_9COOH. В. К.

62715 П. Способ получения диметилолацетона и его гомологов. Гримме, Вёльнер (Verfahren zur Herstellung von Dimethylolaceton und seinen Homologen. Grimme Walter, Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 924803, 7.03.55

Диметилолацетон и его гомологи получают конденсацией ацетона и его гомологов с CH_2O или в-вами, образующими CH_2O, в молекулярном соотношении ~ 1 : 2 при т-ре не выше 15° в присутствии не меньше 250 *мл* разбавителя на 1 моль исходного кетона, а также в присутствии щел. катализатора (NaOH, KOH, K_2CO_3, $Ca(OH)_2$, пиперидин). Растворенные соли удаляют из конечного продукта преимущественно путем обработки ионитами. К суспензии 47 *г* 94,4%-ного $Ca(OH)_2$ в 5,4 *л* воды при размешивании и охлаждении прибавляют 900 *г* 97%-ного ацетона и 3000 *г* 30%-ного CH_2O в течение 10 мин. при 15°, размешивают еще 12 час. и при 15° нейтрализуют 575 *мл* 2 н. H_2SO_4, отфильтровывают гипс, остаток солей удаляют из р-ра пропусканием через колонку, наполненную ионитом, после чего очищ. р-р диметилолацетона упаривают до сиропообразного состояния. Аналогично из метилэтилкетона получают 3,3-диметилолбутанон-2, т. пл. 56—57° (из этилацетата). Полученные диолкетоны (в противоположность получаемым по известным способам) хорошо гидрируются до соответствующих трехатомных спиртов. Приведены кривые гидрирования. В. У.

62716 П. Очистка пентаэритрита. Клейн, Кейк (Purification of pentaerythritol. Klein David X., Cake William R.) [Heyden Chemical Corp.]. Пат. США 2719867, 4.10.55

Усовершенствование способа выделения пентаэритрита (I) из водн. жидкой смеси продуктов, образующейся при конденсации CH_2O и CH_3CHO в присутствии щел. катализатора и содержащей I и сиропообразные полиоксисоединения, состоит в том, что к смеси добавляют 0,05—0,2% по весу растворимого в воде, неионного, не образующего пены детергента, которым является продукт конденсации окиси этилена с жирными к-тами, смоляными к-тами, жирными спиртами или с их смесью (к-ты и спирты имеют 12—24 атомов С). Выпадающий в осадок кристаллич. I отделяют от жидкости. И. Ш.

62717 П. Получение бутендиола. Суэда, Маэда (ブテンヂオールの製造方法○末田秀夫,前田晃), Япон. пат. 2769, 25.04.55

Способ получения бутендиола (I) основан на частичном электровосстановлении бутиндиола (II). Электролиз II производят в щел. или кислом р-ре, в сосуде, разделенном глиняной диафрагмой на две камеры при 30—50°, плотности тока (ПТ) 1—15 *а/дм*², применяя в качестве катода Fe, Cu, Zn или Ni и анода — Pb или Ni. I получают с высоким выходом, почти без примеси бутандиола. 15 ч. II смешивают с р-ром 4 ч. NaOH в 90 ч. воды и помещают смесь к катоду, которым служит листовая Cu, анодом листовой Pb, анодной жидкостью — 15%-ный водн. NaOH. Электролиз проводят при перемешивании, т-ре 40° и ПТ 5 *а/дм*², пропуская 125% теоретич. кол-ва электричества. Восстановленную жидкость нейтрализуют HCl, воду отгоняют в вакууме, отделяют NaCl фильтрованием, прибавляют безводн. спирт и снова отделяют NaCl; после перегонки получают 11,8 ч. I. Выход (здесь и далее указан выход по току) 86,9%. В тех же условиях с Ni катодом при 60°, ПТ 3 *а/дм*² и избытке электричества 50% от теоретич. получают I с выходом 60%. С Fe-катодом при 60°, ПТ 2 *а/дм*² выход I 50%. С Zn-катодом при 40°, ПТ 2 *а/дм*² получают I с выходом 50%. Для электролиза II в кислом р-ре 15 ч. II смешивают с р-ром 7 ч. H_2SO_4 в 90 ч. воды и полученный кислый р-р II помещают к катоду; катод — Ni, анод — Pb, анодная жидкость — 20%-ный р-р H_2SO_4. Электролиз проводят при 60°, ПТ 2 *а/дм*² и избытке электричества 100% от теоретич. После нейтр-ции щелочью и перегонки получают I с выходом 45%. В тех же условиях с Cu-катодом при 50° и ПТ 2 *а/дм*² выход I 45%; с Fe-катодом получают выход I 25%. В. К.

62718 П. Получение алкинолов. Мак-Кинли, Фано, Фуллер (Ethynylation process for production of alkynols from solvated acetylene. McKinley Clyde, Fahnoc Frederick, Fuller Donald Leask) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2712560, 5.07.55

Процесс получения алкинолов р-цией между альдегидом или кетоном и ацетиленовым углеводородом (АУ) общей ф-лы R—C≡CH (R — углеводородный радикал или H) в жидком р-рителе в присутствии катализатора этинилирования при т-ре $>20°$. Р-цию проводят в жидкой фазе, паровая фаза отсутствует. Необходимое давление для поддержания АУ в жидкой фазе создается жидкостным насосом. Приводится технологич. схема. М. Щ.

62719 П. Способ производства простых алифатических эфиров (Process for the production of aliphatic ethers) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 700916, 16.12.53

Простые алифатич. эфиры получают контактированием алифатич. одноатомных спиртов при 150—275° и 1—30 *ат* с катализатором, содержащим один или несколько металлов (в элементарной форме или в виде соединений) VIII группы периодической системы, один или несколько окислов металлов II или IV групп периодической системы в качестве активатора и инертный носитель (кизельгур, Al_2O_3 или фуллерова земля). Перед применением катализатор обрабатывают H_2 или смесью газов, обогащенной H_2, при 200—400°, для того чтобы превратить ≥ 50% металла (или металлов) VIII группы в элементарное состояние. Пропуская *н*-C_3H_7OH при 220° и 1 *ат* над катализатором, состоящим из 200 ч. кизельгура, 100 ч. Co, 10 ч. MgO, 5 ч. ThO_2, получают 10% (*н*-C_3H_7)$_2$O, 8% C_2H_5CHO наряду с непрореагировавшим *н*-C_3H_7·OH. В течение процесса выход (*н*-C_3H_7)$_2$O повышается, а выход C_2H_5CHO падает. Приведен способ превращения *н*-C_4H_9OH в (*н*-C_4H_9)$_2$O. Б. Ф.

62720 П. Усовершенствование способа получения пропилнитрата. Хинкамп, Сугимото, Дитмар (Perfectionnements approtés à la préparation du nitrate de propyle. Hinkamp James B., Sugimoto Roy, Dittmar Harry R.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1084438, 19.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 98 (франц.)]

Пропиловый спирт вводят в р-цию с нитрационной смесью, состоящей из HNO_3 и H_2SO_4; кол-во H_2SO_4 в смеси ~ 50%, кол-во H_2O ≤ 14%, кол-во HNO_3 не меньше стехиометрич. необходимого для этерификации C_3H_7OH. В смеси после этерификации соотношение кол-ва H_2O и H_2SO_4 должно быть ≤ 0,35 : 1. Применялся главным образом *н*-пропиловый спирт. В. К.

62721 П. Производство изопропилнитрата. Аллан, Тобин (Isopropyl nitrate production. Allan William G., Tobin Thomas J.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 512279, 26.04.55

Метод непрерывного получения изопропилнитрата состоит в непрерывной отгонке смеси легколетучих продуктов (до 98° включительно) от реакционной смеси, в которую раздельными токами вводят *изо*-C_3H_7OH и HNO_3 и через которую пропускают индифферентный газ (воздух, N_2, CO_2 или водяной пар). В реакционной смеси поддерживают конц-ию мочевины, которая была бы достаточной для разложения HNO_2. В смеси должна присутствовать вода в кол-ве ≥ 20 ч. на 120 ч. реагентов. И. Ш.

62722 П. Усовершенствования в производстве амилнитрата (Perfectionnements à la fabrication du nitrate d'amyle) [Ethyl Corp.] Франц. пат. 1065554, 26.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 714 (франц.)]

Смесь из 80—100% первичных амиловых спиртов, 20% вторичных и ≤ 1% третичных нитруется непосредственно смесью ≥ 20 вес.% HNO_3 (не менее стехиометрич. кол-ва, с избытком не свыше 13%) в присутствии воды (<14%) и H_2SO_4. Конечная смесь после этерификации должна содержать ≤ 35% H_2O, считая на H_2SO_4. З. Б.

62723 П. Способ получения алкоголятов и аппарат для проведения процесса. Нильссон, Франсен (Sätt och apparat för framställning av alkoholater. Nilsson T., Franzén B. G.) [Elektrokemiska Aktiebolaget]. Швед. пат. 141232, 21.07.53

Способ получения алкоголятов (А) р-цией спирта с амальгамой (АМ) щел. металла в присутствии электропроводного материала (напр., графита), тонущего в АМ, причем спирт, введенный давлением под слой АМ, тонким слоем поднимается вдоль кусков электропроводного материала, отличается тем, что АМ непрерывно обновляют, а спирт (или р-р А в спирте) заставляют проходить через слой АМ со скоростью, превышающей 25 *л/мин* на 1 *м*² горизонтальной поверхности АМ; проходящий через АМ р-р А снова возвращают в аппарат до тех пор, пока не получают р-р с желаемой конц-ией А. Приведена схема аппарата. Б. Ф.

62724 П. Способ получения пропионового альдегида и пропилового спирта. Харви (Verfahren zur Herstellung von Propionaldehyd und Propanol. Harvey Philip Geoffrey) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 935844, 1.12.55

Способ непрерывного получения C_2H_5CHO и C_3H_7OH заключается в том, что C_2H_4, CO и H_2 реагируют в жидкой фазе при 140—180° (160—170°) под общим давл. 200—300 *ат* в присутствии органич. Co-соединения (в качестве катализатора), растворенного в жидкости, и практически в отсутствие воды. Молекулярное отношение CO : H_2 от 1 : 4 до 1 : 1, CO : C_2H_4 ≥ 2, 1 : 1, парциальное давление CO 55—150 *ат*; реакционная зона в основном заполнена жидкой средой, в качестве которой применяют, напр. диизобутилен (I), содержащий 0,1% Co в виде Co-нафтената; в реакционную зону вводят C_2H_4 и смесь H_2 и CO в соотношении 3 : 1; поддерживая давл. 250 *ат*. На 1 *л* реакционного пространства в 1 час вводят 1,6 моля I, 15,6 моля H_2, 5,2 моля Co и 2,4 моля C_2H_4, т-ра р-ции 160°. При этом в р-цию входит 90% C_2H_4 и 80% I; выход C_2H_5CHO и C_3H_7OH 72%, выход C_9-альдегида и C_9-спирта 55%. Приведен пример с применением насыщ. тримера бутилена. В. У.

62725 П. Окисление углеводородов (Concentration process) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 697980, 7.10.53

Способ выделения кислородсодержащих соединений (КС), получаемых частичным окислением кислородом при повышенной т-ре углеводородов, содержащих более одного атома углерода. Продукты окисления быстро охлаждают смешением с водой с целью прекращения процесса дальнейшего окисления. При этом т-ра водн. среды повышается и поддерживается такой, чтобы большинство абсорбированных КС отгонялось. Отгон абсорбируют водой. Остающийся р-р формальдегида содержит незначительное кол-во КС. Из р-ра формальдегида и продуктов абсорбции КС отгоняют на дистилляционных установках, причем величина pH содержимого колонн в процессе дистилляции поддерживается не менее 4 путем добавления к флегме водн. р-ров ацетата, фосфата, фталата натрия или бората калия. В качестве примера приводится окисление изобутана, где в числе продуктов окисления кроме формальдегида указываются ацетальдегид, акролеин, муравьиная к-та, ацетон, метилэтилкетон, метанол, окиси бутилена, окись пропилена и тетрагидрофуран. Н. К.

62726 П. Катализ реакций присоединения. Кол (Catalysis of addition reactions. Cole Robert M.) [Chemical Elaborations Inc.]. Канад. пат. 508528, 28.12.54

Димеры альдегидов получают кипячением с обратным холодильником мономерных альдегидов с равным объемом водн. р-ра соли щел. металла высшей жирной к-ты. При конденсации части мономера процесс прерывают, отгоняют димер, укрепляют р-р до начальной конц-ии и продолжают процесс. $C_2H_5C{=}C(CH_3)CHO$ получают из C_2H_5CHO и 10—30%-ного р-ра Na-стеарата. При повышении т-ры кипения р-ра до 90° процесс прерывают и отгоняют $C_2H_5C{=}C(CH_3)CHO$, т. кип. 137,3°. Ю. Г.

62727 П. Способ получения алкоксиацеталей. Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Alkoxyacetalen. Lorenz Lothar) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935543, 24.11.55

Нагреванием ацеталей алифатич. альдегидов, содержащих в цепи ≥ 2 атомов С в присутствии отбеливающих земель (ОЗ), напр. фуллеровой земли, получают алкоксиацетели с удвоенной или еще более увеличен-

ной цепью атомов С. Способ заключается в том, что р-цию проводят при непрерывной отгонке образующегося спирта. К 427 ч. диэтилацеталя ацетальдегида (I) прибавляют 5 ч. ОЗ, смесь кипятят, отгоняя C_2H_5OH через насадку для фракционирования. Через 4 часа продукт фильтруют и фракционируют. Получают 179 ч. обратного I, который можно использовать повторно, и при 85—95°/12 *мм* отбирают 107 ч. (выход 55% теор., считая на вошедший в р-цию I) диэтилацеталя β-этоксибутиральдегида. Остаток (53 ч.) представляет собой высококонденсированные алкоксиацетали. Из 360 ч. диметилацеталя ацетальдегида и 5 ч. ОЗ, получают 284 ч. исходного в-ва, 33 ч. (57% теор.) 1,1,3-триметоксибутана, т. кип. 155°/750 *мм*, и 8 ч. остатка. Из 760 ч. диэтилацеталя β-этоксибутиральдегида и 5 ч. ОЗ получают 50 ч. масла с т. кип. 210—215°/12 *мм*, состоящего главным образом из 2-(1-этоксиэтил)-1,1,3,5-тетраэтоксигексана и 120 ч. твердой хрупкой смолы, состоящей из высших полиалкоксиацеталей. Алкоксиацетали являются полупродуктами для получения р-рителей, пластификаторов и пластич. масс. В. К.

62728 П. Способ получения алкоксивинилметилкетонов. Крафт (Verfahren zur Herstellung von Alkoxyvinylmethylketonen. Kraft Richard) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 934824, 3.11.55

Для получения алкоксивинилметилкетонов общей ф-лы $ROCH{=}CHCOCH_3$ к алкоксивинилацетиленам присоединяют воду в присутствии катализатора, напр. $HgSO_4$, Hg_2SO_4, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(COOCH_3)_2$, HgO, Hg в присутствии к-т H_2SO_4, H_3PO_4, BF_3 или BF_3 в виде его молекулярных соединений. Кол-во катализатора составляет 0,1—0,5%. К нагретой до 40° смеси 82 вес. ч. метоксивинилацетилена и 0,5 вес. ч. $HgSO_4$ прибавляют 18 вес. ч. воды с такой скоростью, чтобы т-ра смеси не превышала 45—50°. Темный продукт р-ции перемешивают и после охлаждения фильтруют. Фракционированной перегонкой фильтрата получают 70 вес. ч. (70%) метоксивинилметилкетона, т. кип. 54—56°/10 *мм*. Если в качестве катализатора вместо $HgSO_4$ применяют BF_3 или к-ты (H_2SO_4), то катализатор растворяют в вычисленном кол-ве воды и полученный р-р постепенно прибавляют к метоксивинилацетилену. Алкоксивинилметилкетоны являются исходными в-вами для р-ций, сопровождающихся замыканием цикла и могут применяться для синтеза лекарственных в-в, красителей и других продуктов. В. К.

62729 П. 2-окси-1,6-гександиальдегиды. Уэтстон, Баллард (2-Hydroxy-1,6-hexanedials. Whetstone Richard H., Ballard Seaver A.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 513996, 21.06.55

Указанные соединения ф-лы $OHCCH_2CHRCHRCH(OH)CHO$, где R — H или низший алкил, получают гидролизом соединений ряда дигидро-1,4-пирана с помощью агентов нейтр. характера, что приводит к раскрытию пиранового цикла с присоединением воды. 2-окси-1,6-гександиаль получают р-цией 2,3-дигидро-1,4-пиран-2-альдегида с H_2O в нейтр. или кислых условиях. И. Ш.

62730 П. Оксидикетоны. Ла-Фордж, Шектер (Hydroxydiketones. La Forge Frederick Burr, Schechter Milton S.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Канад. пат. 513926, 21.06.55

Оксидикетоны ф-лы $RCOCH(OH)CH_2COCH_2R'$, где R — замещ. или незамещ. углеводородный радикал, R' — замещ. или незамещ. углеводородный радикал или гетероциклич. радикал, получают р-цией глиоксаля ф-лы RCOCHO со слабощел. р-ром соли β-кетокислоты ф-лы $R'CH_2COCH_2COOH$. Этим способом получен 2-окси-1 фенил-7-октандион-1,4. 3-окси-8-нонендион-2,5 получают р-цией CH_3COCHO со слабощел. р-ром соли щел. металла и 3-оксо-6-гептеновой кислоты. И. Ш.

62731 П. Способ получения β-кетоацеталей. Бернесс (Method of making β-ketoacetals. Burness Donald M.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 509928, 8.02.55

При действии щел. металла (напр., Na) или алкоголята щел. металла на этилформиат и ацетон образуется щел. металлич. производное 4-окси-3-бутен-2-она (напр., натрийформилацетон), которое выделяют из реакционной смеси и вводят в р-цию с алкилгалогенидом (алкилбромидом) и соответствующим алкиловым спиртом в присутствии иодида щел. металла; при этом получают диалкилацеталь β-кетомасляного альдегида. И. Ш.

62732 П. Синтез нитроальдегидов. Мо, Уорнер (Synthesis of nitroaldehydes. Moe Owen A., Warner Donald T.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 510514, 1.03.55

Нитроальдегиды ф-лы $ROOCC(COOR')(NO_2)CHR''CHR'''CHO$, где R, R', R'' и R''' — H или низшие алкилы, получают р-цией непредельного альдегида $CHR''{=}CHR'''CHO$ с соединением ф-лы $ROOCCH(NO_2)COOR'$ в присутствии щел. катализатора. Получен γ-нитро-γ, γ-дикарбэтоксимасляный альдегид. И. Ш.

62733 П. Стабилизация органических жидкостей (Stabilization of organic liquids) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 714249, 25.08.54

Окисление нефтяных, жирных, растительных и смазочных масел предотвращают добавлением к ним хинона. Пригодными хинонами являются бензохинон, который может содержать заместители (алкил, арил, алкоксил, арилокси, окси, амино или замещ. аминогруппу, а также галоид, алкил или арил, соединенные с ядром атом S) или хиноны ряда нафталина, антрацена или фенантрена. Указанным способом стабилизируют, напр., нониловый альдегид. В. К.

62734 П. Способ гидроксилирования ненасыщенных альдегидов. Смит, Холм (Hydroxylation of unsaturated aldehydes. Smith Curtis W., Holm Roy T.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2718529, 20.09.55

Полиоксиальдегиды получают р-цией в водн. среде олефинового альдегида с перекисью при 0°—100° в присутствии $\geqslant$ 0,25% OsO_4 (от веса альдегида). Перекись прибавляют с такой скоростью, чтобы цвет реакционной массы, обусловленный наличием низших окислов Os, менялся от черного до красного. В. К.

62735 П. Получение оксидикетона. Като, Мотидзуки, Окано, Ямамото (ヒドロキシヂケトンの製法○加藤武明, 望月雅郎, 岡野茂, 山本富夫), Япон. пат. 3361, 20.05.55

Улучшен способ получения 3-оксидионов-2,5 общей ф-лы $CH_3COCHOHCH_2COCH_2R$ (I), где R — алкил, алкенил или фурил, и превращения его в соответствующий циклопентенолон, являющийся промежуточным продуктом синтеза пиретрина — средства для уничтожения насекомых. Предлагается проводить конденсацию эфиров β-кетокислот общей ф-лы $RCH_2COCH_2COOC_2H_5$ с метилглиоксалем (II) при pH 8—9 в присутствии $Na_2S_2O_4$ (III). При этом I получают с высоким выходом и без примеси побочных продуктов; неочищ. I применяют для дальнейшей циклизации в циклопентенолон. К 140 *г* этилового эфира 3-оксо-6-гептеновой к-ты прибавляют 1,2 моля 10%-ного водн. р-ра NaOH, разбавляют водой, добавляют 200 *мл* C_6H_6 и 42 *г* III; при перемешивании прибавляют по каплям 184 *г* II (42%-ный р-р) при т-ре ~ 20° и pH 8—8,5; затем нагревают 1—2 часа при 35—40° и оставляют на 12 час. Выделяют 3-окси-8-нонендион-25 (IV), выход 84%, т. кип. 76—78°/0,03 *мм*, $n^{27}D$ 1,4646; в опытах с меньшим кол-вом III (28 *г*) и с другими р-рителями толуолом или II, получают IV с выходом 75—82%. Действуя на

неочищ. IV 6-кратным избытком 10%-ного NaOH, получают 2-аллил-4-окси-3-метил-2-циклопентен-1-он, т. кип. 102—105°/0,04 *мм*, $n^{23}D$ 1,5140, выход 73%, считая на II. К 130 *г* этилового эфира β-оксокаприловой к-ты прибавляют 1,2 моля 10%-ного водн. KOH, разбавляют водой, добавляют 200 *мл* C_6H_6 и 26 *г* III, при т-ре ~ 20° и перемешивании прибавляют 156 *г* II (42%-ный р-р), нагревают 1—2 час. при 35—40°; получают 3-оксидекандион-2,5 с т. кип. 87—93°/0,03 *мм*, выход 86%, $n^{24}D$ 1,4513. К 92 *г* этилового эфира 3-оксо-6-октеновой к-ты прибавляют 1,2 моля 10%-ного NaOH, разбавляют водой, добавляют 200 *мл* эфира, 27,6 *г* III и затем 101,5 *г* II, получают 3-окси-3-децендион-2,5, т. кип. 95—98°/0,1 *мм*, выход 88%, $n^{24}D$ 1,4680. К 52,5 *г* этилового эфира 5-(2-фурил)-3-оксопентановой к-ты прибавляют 1,2 моля 10%-ного NaOH, разбавляют водой, добавляют 200 *мл* C_6H_6, 15,7 *г* III и 60 *г* II, получают 3-окси-7-(2-фурил)-гептандион, т. кип. 127—128°/0,5 *мм*, выход 86%, $n^{25}D$ 1,4942. В. К.

62736 П. Способ получения карбоновых кислот (Procédé d'obtention d'acides carboxyliques) [Studien und Verwertungs G. m. b. H.]. Франц. пат. 1076357, 26.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 481 (франц.)]

Р-цию между олефинами и CO проводят в жидкой фазе без воды в присутствии катализатора, содержащего немного воды или безводн., в частности, в присутствии смеси H_2SO_4 с ≥ 90% безводн. HF или также с некоторым кол-вом BF_3. Продукт р-ции обрабатывают водой и карбоновые к-ты выделяют обычными методами, напр., перегонкой с паром или экстрагированием. Рекомендуется вводить олефины в реактор лишь после насыщения катализатора и реакционной камеры CO. Я. К.

62737 П. Способ производства концентрированной муравьиной кислоты. Йонсен (Förfarande för framställning ow koncentrerad myrsyra. Johnsen H.) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestof A/S]. Швед. пат. 145637, 8.06.54

Способ получения конц. HCOOH р-цией $Ca(OOCH)_2$ с HNO_3 в присутствии амина или карбамида в качестве буферных в-в, причем в качестве побочного продукта образуется Ca-нитрат, отличается тем, что р-цию проводят с конц. HNO_3 и в присутствии (в качестве разбавителя) HCOOH, которую берут в кол-ве ≥ 1 (лучше 2—3) экв. на 1 экв. Ca-формиата, вводимого в р-цию с HNO_3. Получаемую реакционную массу подвергают фракционированной вакуум-перегонке; при этом сначала отбирают конц. HCOOH, затем HCOOH с конц-ней < 80%; в перегонном аппарате остается Ca-нитрат. Б. Ф.

62738 П. Способ очистки уксусной кислоты (Procédé de purification de l'acide acétique). [Wacker Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат., 1083772, 12.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 97 (франц.)]

Уксусную к-ту, содержащую восстановители, очищают действием окислителей, которые непрерывно прибавляют в процессе перегонки в верхнюю часть колонны, в кол-ве, зависящем от содержания восстановителей. В. К.

62739 П. Усовершенствование способа получения малеиновой кислоты. Снайдер (Procédé perfectionné de préparation de l'acide maleurique. Snyder Robert H.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1084097, 17.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 98 (франц.)]

Малеиновый ангидрид вводят в р-цию с мочевиной в присутствии в-ва, растворяющего оба реагента, при 20—80°. В. К.

62740 П. Способ этерификации карбоновых кислот. Хоххаузер (Procédé d'estérification d'acides carboxyliques. Hochhauser Irving) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Франц. пат. 1082739, 31.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 98 (франц.)]

Органическую карбоновую к-ту, содержащую атом азота, обладающий основными свойствами, вводят в р-цию со спиртом, используя в качестве катализатора этерификации соль карбоновой к-ты, взятой для этерификации. В. К.

62741 П. Способ получения эфиров β-оксипропионовой кислоты действием окиси углерода на окись этилена (Préparation d'esters hydracryliques par réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxyde d'éthylène.) [«Pechiney», Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques.]. Франц. пат. 1081855, 23.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 98 (франц.)]

Окись этилена и CO вводят в р-цию под давлением в присутствии воды, спирта и Co-катализатора. Получают смесь эфира β-оксипропионовой к-ты и взятого спирта с β-оксипропионатом моноэтиленгликоля. В. К.

62742 П. Эфиры карбаминовой кислоты (Esters of carbamic acid) [Schering A.-G.]. Австрал. пат. 163053, 163054, 9.06.55

Эфиры карбаминовой к-ты и третичных спиртов ацетиленового ряда общей ф-лы $R^1R^2NCOOCR^4R^5C \equiv CR^3$, где R^1, R^2, R^3—H или углеводородные радикалы R^4 и R^5 — углеводородные радикалы получают из третичных ацетиленовых спиртов производственным методом, обычно применяющимся для синтеза эфиров карбаминовой к-ты. И. Ш.

62743 П. Получение иминов. Бломберг, Брус (Preparation of imines. Blomberg Richard N., Bruce William F.) [American Home Psoducts Corp.]. Канад. пат. 515172, 2. 08.55.

При р-ции первичного амина ф-лы RNH_2(R — CH_3 или C_2H_5) с кетоном ф-лы R'COR" (R' и R" — алкил, аралкил, замещ. аралкил или алициклич. радикал) образуется в-во, отщеплением воды от которого с помощью дегидратирующего щел. агента получают имин ф-лы RN = CR'R". Патентуется N-метилизопропилиденимин и N-метилимин фенилацетона. И. Ш.

62744 П. Усовершенствование способа выделения бетаина. Хоглан (Perfectionnements relatifs à un procédé de récupération de la bétaine. Hoglan Forest A.) [International Minerals et Chemical Corp.] Франц. пат. 1079729, 2.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1204 (франц.)]

Остаточную жидкость свекловичной патоки насыщают хлоридом, который более растворим в воде, чем KCl. После отделения твердых продуктов к жидкости прибавляют минер. к-ту в кол-ве, достаточном для осаждения бетаина в виде его соли с этой к-той, и отделяют полученную соль. Л. Б.

62745 П. Способ получения уреидов глиоксаля (Procédé pour obtenir les uréines du glyoxal) [Soc. Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1060331, 1.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1170 (франц.)]

Растворы технич. глиоксаля, имеющие кислую р-цию (pH > 4, предпочтительно 5—7), вводят в р-цию с мочевиной в присутствии в-в, связывающих к-ты. После отделения образовавшегося моноуреида глиоксаля маточные р-ры подкисляют до pH 1—3 и нагревают, после добавления, в случае надобности, новых кол-в мочевины, до образования глиоксальдиуреида. О. С.

62746 П. Способ получения лактамов. Фишер, Обераух (Verfahren zur Herstellung von Lactamen. Fischer Kurt, Oberauch Hans) [Anorgana G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 935485, 24.11.55

Лактамы получают р-цией ω-галоидированных жирных к-т, содержащих в цепи ≥ 4 атомов C, с избытком конц. водн. NH_3 при 200—350° (лучше при 250—300°). Р-цию можно осуществлять непрерывным путем в про-

точной системе. Смесь 136,5 вес. ч. δ-хлорвалериановой к-ты и 1000 об. ч. 23%-ного водн NH_3 нагревают в автоклаве емк. 5 *л* 18 час. при 275°, давление достигает 140 *ат*. После охлаждения реакционную смесь экстрагируют (в экстракторе) $CHCl_3$. Р-ритель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают δ-валеролактам, т. кип. 137°/14 *мм*, выход 90,5% из 10 вес. ч. γ-хлормасляной к-ты и 82 ч. 23%-ного водн. NH_3 получают пирролидон-2 с выходом 70%. В. К.

62747 П. Способ производства амидов и лактамов. Линколн, Кон, Грумбридж (Process for producing amides and lactams. Lincoln James, Cohn Irene Marianne, Groombridge Walter Henry) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2723266, 8.11.55

При бекмановской перегруппировке соответствующих оксимов в качестве катализатора р-ции применяют смесь NH_4-бисульфата и H_2SO_4; последнюю берут в кол-ве более эквимолекулярного. В. К.

62748 П. Способ получения N-уреидоглицина. Колман, Хейден, О'Киф (Förfarande för framställning av semikarbazid-ättiksyra-(2). Coleman J. H., Hayden W., Jr, O'Keefe C. J.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Швед. пат. 151612, 27.09. 55

Водный р-р хлоруксусной к-ты постепенно прибавляют к р-ру NaOH в присутствии не менее чем 50%-ного (лучше 85%-ного) гидразингидрата, причем его кол-во должно быть больше стехиометрич. Р-цию проводят при ~ 90—100°. К реакционной смеси добавляют жидкий теплоноситель и отгоняют избыток гидразингидрата и воды. Получают суспензию кристаллич. в-ва в добавленной жидкости. Кристаллы отделяют и растворяют в воде. К р-ру прибавляют в-во, содержащее цианатную группу, при этом образуется N-уреидоглицин (I). К реакционной смеси прибавляют к-ту до pH 3—9 (лучше 6,5—7,5), доводя среду до изоэлектрич. точки для I. При охлаждении I выкристаллизовывается. Б. Ф.

62749 П. Способ получения оксимов из циклоалифатических нитросоединений. Карсемакер (Process of preparing oximes from cycloaliphatic nitrocompounds. Kaarsemaker Sjoerd) [Stamicarbon N. V.]. Канад. пат. 516591, 13.09.55

Циклоалифатические нитросоединения превращают в соответствующие оксимы контактированием при 150—350° паров нитросоединения (или смеси его паров с инертным газом) с твердой щел. солью слабой к-ты (карбонатом Na, K, Rb, Ca, Ba, Mg, Tl, Cd или Mn, боратом K или Na, алюминатом Na), носителем для которой служит окись металла. И. Ш.

62750 П. Способ производства оксимов. Пипер (Process for the production of oximes. Pieper Josef H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2718528, 20.09.55

Оксимы получают окислением первичных аминов H_2O_2 в присутствии соли к-т, W, Mo или U, и соли нитрилотриуксусной или этилендиаминтетрауксусной к-ты при т-ре > 15°. В. К.

62751 П. Способ получения 1,7-гептаметилендиамина. Хентрих, Киршталер (Verfahren zur Herstellung von 1,7-Heptamethylendiamin. Hentrich Winfrid, Kirstahler Alfred) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928948, 16.06.55

Способ заключается в том, что фурфурол гидрируют до пентандиола и (или) тетрагидрофурфурилового спирта, которые минер. или органич. к-тами или их галоидангидридами превращают в диэфиры пентандиола-1,5. Эфирные группы в диэфире замещают на CN-группы и полученный $NC(CH_2)_5CN$ восстанавливают выделяющимся или каталитич. возбужденным водородом при повышенной т-ре (целесообразно присутствии NH_3 и под давлением) до $H_2N(CH_2)_7NH_2$. Свежеперегнанный фурфурол пропускают в смеси с большим избытком H_2 при 200° и 100 *ат* над Cu — Ni — Cr-катализатором. Получают продукт, содержащий 60% тетрагидрофурфурилового спирта, 25% $HO(CH_2)_5OH$ и некоторое кол-во примесей, $HO(CH_2)_5OH$ выделяют и превращают его действием HBr в $Br(CH_2)_5Br$. К 230 вес. ч. $Br(CH_2)_5Br$ и 200 вес. ч. спирта при кипении прибавляют конц. водн. р-р 140 вес. ч. KCN. После 10 час. нагревания спирт отгоняют, остаток освобождают от непрореагировавших исходных в-в перегонкой с паром. Маслообразное в-во промывают водой и перегоняют. $NC(CH_2)_5CN$ получают с выходом > 90%, т. кип. 173—174°/13 *мм* 200 вес. ч. $NC(CH_2)_5CN$, 100 вес. ч. CH_3OH, 100 вес. ч. безводн. NH_3 и 25 вес. ч. Co-катализатора, активированного Cu, помещают во вращающийся автоклав, нагнетают H_2 до давл. 250 *ат* при 140—160° и гидрируют до прекращения поглощения H_2. Фракционированной перегонкой реакционной смеси выделяют $H_2N(CH_2)_7NH_2$, выход > 80%. Если для р-ции с KCN вместо $Br(CH_2)_5Br$ применяют $Cl(CH_2)_5Cl$, то р-цию следует проводить при более высокой т-ре и давлении, желательно в присутствии Cu или ее соединений, ускоряющих р-цию. В. К.

62752 П. Способ получения тетраэтиленпентамина. Порри, Боффа (Verfahren zur Herstellung von Tetraäthylenpentamin. Porri Lido, Boffe Gioachino) [Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria a Chimica]. Пат. ФРГ 934650, 3.11.55

Способ получения тетраэтиленпентамина (I), заключающийся в том, что этилендиамин (II), предпочтительно в избытке, вводят в р-цию с галоидгидратом (хлоргидратом) β, β'-дихлордиэтиламина при повышенной т-ре, преимущественно при т-ре кипения; избыток II отгоняют, остаток обрабатывают щелочью (гидроокисью Na или Ca) и после охлаждения отделяют выпавший NaCl. Из фильтрата разгонкой выделяют I. 27 молей II в виде 70%-ного водн. р-ра нагревают до кипения и в течение 1,5—2 час. к р-ру II прибавляют р-р 1 моля хлоргидрата β, β'-дихлорэтиламина в 90 *мл* воды. Реакционную массу кипятят еще 1 час и отгоняют большую часть избыточного II. К остатку прибавляют р-р 3 молей NaOH и CH_3OH, кипятят 30 мин., охлаждают и отфильтровывают NaCl. CH_3OH отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. После удаления II и небольшого предгона отгоняют ~ 160 ч. I, т. кип. 197—205°/16 *мм*. I применяют для получения ионообменных смол. В. К.

62753 П. Способ получения 1-ацетокси-1,1-дицианэтана. Стюарт (Method for the preparation of 1-acetoxy-1,1-dicyano ethane. Stewart Floyd D.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 511403, 29.03.55

Усовершенствование парофазного метода получения 1-ацетокси-1,1-дицианэтана из кетена и HCN над активированной Al_2O_3 при 200—500° (250—350°) состоит в том, что р-цию проводят в присутствии третичного амина (триэтиламина). Пары реагентов пропускают над катализатором, конденсируют выходящие газы и дистилляцией выделяют продукт р-ции из жидкого конденсата. И. Ш.

62754 П. Способ очистки динитрила адипиновой кислоты. Тришман, Рёйтер (Verfahren zum Reinigen von Adipinsäuredinitril. Treischmann Hans Georg, Reuter Lothar), Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 927089, 28.04.55

Неочищ. динитрил адипиновой к-ты (I), содержащий 1-циан-2-иминоциклопентан и (или) нитрилы δ-хлор- и δ-оксивалериановой к-т, обрабатывают эквивалентным кол-вом (считая на содержание NH или OH-групп) органич. изоцианата, напр. фенилизоцианатом, додецилизоцианатом, гексаметилендиизоцианатом, то-

луилендиизоцианатом или 1, 3, 5-триизоцианбензолом. Непрореагировавшие I и нитрил δ-хлорвалериановой к-ты (II) отгоняют и повторной перегонкой дистиллата получают очищ. I. Неочищ. I, полученный р-цией 1,4-дихлорбутана с NaCN, содержащий 883 ч. чистого I, 18 ч. 1-циан-2-иминоциклопентана, 9 ч. нитрила δ-оксивалериановой к-ты и 90 ч. II, смешивают при т-ре 20° с 21,6 ч. гексаметилендиизоцианата. Реакционную массу перегоняют при давл. 1 *мм*, получая 964 ч. смеси I с II (гидроксильное число равно нулю, смесь содержит 0,13% имина). Смесь повторно фракционируют, при 58—62°/1 *мм* отделяют 88 ч. II, который направляют на р-цию с NaCN, и 873 ч. очищ. I. В. К.

62755 П. Способ стабилизации акрилонитрила. Д е й в и с, У и д м а н (Verfahren zur Stabilisierung von Acrylsäurenitril. D a v i s H a r o l d S i m m o n d s, W i e d e m a n n O s c a r F o n t a i n e) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 929423, 27.06.55

В качестве стабилизаторов акрилонитрила (I) предлагаются (в кол-ве 0,01—0,1% от веса I) NH_3 или NH_4OH, $(NH_4)_2 \cdot CO_3$ и продукты взаимодействия NH_3 с I, напр. 2-цианэтиламин. Стабилизацию с помощью NH_3 осуществляют обработкой I аммиаком, стабилизацию с помощью $(NH_4)_2CO_3$ — фильтрацией I через слой NH_4-карбоната. Следы указанных стабилизаторов находятся в I, полученном дегидратацией этиленциангидрина в присутствии щел. катализатора. Полученный таким образом I остается продолжительное время стабильным при хранении в железных чанах, цистернах и барабанах и может быть без предварительной обработки использован в произ-ве СК. Приведена таблица, иллюстрирующая стабилизирующее действие указанных стабилизаторов. Я. К.

62756 П. Способ получения нитрилов сульфированных жирных кислот (Procédé pour préparer des nitriles d'acides gras sulfonés) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1084877, 25.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 110 (франц.)]

Нитрилы насыщ. жирных к-т, не растворимые в воде, вводят в р-цию с SO_3 или продуктами присоединения SO_3 к простым эфирам. Р-цию проводят в присутствии р-рителей, инертных к действию этих агентов. В. К.

62757 П. Способ получения ацилмеркаптокарбоновых кислот и их функциональных производных. Ш л а к, Р ё с л е р (Verfahren zur Herstellung von Acylmerkaptocarbonsäuren und funktionellen Derivaten von solchen. S c h l a c k P a u l, R ö s s l e r K a r l). Пат. ГДР 4802, 6.02.54

Для получения ацилмеркаптокарбоновых к-т и их функциональных производных, ненасыщ. карбоновые к-ты или их производные (сложные эфиры, нитрилы, ангидриды), в которых свободная или видоизмененная карбоксильная группа отделена от атома C, соединенного двойной связью, цепью, содержащей ≥ 3 C атомов, вводят в присутствии перекисей (II) в р-цию с тиокарбоновой к-той, в особенности с тиоуксусной к-той (I). II можно вводить постепенно, в случае надобности чередуя их прибавление с прибавлением других в-в, участвующих в р-ции. В качестве ненасыщ. в-в можно применять ундециленовую к-ту (II) или ее эфиры, ангидрид и нитрил Δ-11,12-додеценовой к-ты, стирол-*м*-карбоновую, (10, 11-ундеценил)-4-оксибензойную, 5-аллилмеркаптовалериановую, бутен-2,3-*бис*-5-меркаптовалериановую и олеиновую к-ту (III), метиловый эфир III, эфир III с этиленгликолем или триглицерид III, ацетилрицинолевую к-ту, линоленовую к-ту, рицинолевую к-ту, ее метиловый эфир, триглицерид или ангидрид, элеостеариновую, абиетиновую или дигидроабиетиновую к-ты, продукты этерификации жирных к-т масла соевых бобов или льняного масла пентаэритритом или маннитом, ненасыщ. природные масла: оливковое, масло земляного ореха, касторовое, соевое, льняное масло (ЛМ), древесное и ойтициковое масло, облагороженные природные масла, содержащие двойную связь: дегидратированное или ацетилированное касторовое масло, окисленное воздухом ЛМ, частично хлорированное ЛМ, диглицериды, полученные этерификацией природных масел, и их продукты ацилирования, напр. уксусной или хлоруксусной к-той. В качестве II можно применять перуксусную, пербензойную или моноперфталевую к-ту, перекись бензоила (IV), ацетила, *о*- и *п*-хлорбензоила, тетралина, диизопропилового эфира, тетрагидрофурана, 1,3-диоксана, 1,4-диоксана, перекиси полимерных эфиров, напр. политетрагидрофурана или полиацеталей (напр. из формальдегида и гликолей), перекиси ацетона, бутанона или линейных гетерополимеров, получаемые окислением смеси кетонов H_2O_2 или $H_2S_2O_8$. 9,2 *г* II, содержащей II, смешивают с 4,75 *г* I, при этом реакционная масса быстро разогревается. Через 15 мин. массу охлаждают водой, при этом масса кристаллизуется. Через 3 дня массу кристаллизуют из 15 *мл* петр. эфира. Выход 11-(ацетилмеркапто)-ундекановой к-ты 85%. После многократной кристаллизации из одного и того же р-рителя т. пл. 57,1—58°. Этот же продукт получают из исходных в-в, не содержащих II, прибавляя 1% IV. Из 5,6 *г* III, не содержащей II, 1,8 *г* I и 0,05 *г* IV получают соответствующее ацетильное производное в виде масла; из 4,24 *г* этилового эфира II, 1,9 *г* I и 0,05 *г* IV получают перегонкой продукта р-ции этиловый эфир 11-(ацетилмеркапто)-ундециленовой к-ты в виде почти бесцветного масла. Описано получение продукта из 2,9 *г* ЛМ, содержащего II, 2,2 *мл* I и 0,05 *г* IV. Продукты могут применяться для получения поликонденсатов, в особенности линейных полиэфиров, полиамидов и полиуретанамидов Б. Ф.

62758 П. Способ получения α-амино-γ-бутиролактона. О п ф е р м а н (Verfahren zur Herstellung von α-Amino-γ-butyrolacton. O p f e r m a n n A d o l f C h r i s t i a n J o s e p h). Пат. ФРГ 922168, 10.01.55

Способ получения α-амино-γ-бутиролактона (I) и его галоидгидратов заключается в том, что амид α-амино-γ-оксимасляной к-ты (получаемый р-цией α-галоид-γ-бутиролактона с безводн. NH_3 на холоду) или его галоидгидрат нагревают в вакууме при 60—80° до полного удаления отщепляющегося NH_3; полученный галоидгидрат I р-цией с NH_3 в присутствии органич. р-рителя ($ClCH{=}CCl_2$) превращают в свободный I. В 165 *г* α-бром-γ-бутиролактона при охлаждении льдом пропускают 6 час. сухой NH_3. Образуется вязкий сироп. Продукт нагревают в вакууме при 60—80° для того, чтобы удалить NH_3; при этом продукт кристаллизуется. Кристаллы промывают абс. спиртом и сушат. 50 *г* полученного бромгидрата I смешивают при хорошем охлаждении с 250 *мл* 2%-ного р-ра NH_3 в $ClCH{=}{=}CCl_2$. После 2 час. встряхивания выпавший NH_4Br отсасывают и фильтрат упаривают в вакууме. После одной кристаллизации из спирта получают чистый I. В. К.

62759 П. Способ получения ε-амино-γ-кетокапроновой кислоты и его производных. И р и о н, М а с т а л ь о, Д ё з е р (Verfahren zur Herstellung von ε-Amino-γ-ketocapronsäure und deren Derivaten. I r i o n W i l h e l m, M a s t a g l i o D o m i n i k, D ö s e r H e l e n e) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 928529, 2.06.55

Доп к пат. ФРГ 906697 (РЖХим, 1955, 38481). ε-Амино-γ-кетокапроновую к-ту (I) получают по пат. ФРГ 906697 с тем отличием, что гидрирование ε-нитро-γ-кетокапроновой к-ты (II) проводят при т-ре ~ 20° под давлением в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы. Гидрирование можно проводить, применяя в качестве р-рителя воду и прибавляя к гидрируемому р-ру (или после гидрирования)

минер. или органич. к-ту (HCl), в последнем случае продукт выделяют выпариванием в форме хлоргидрата. В щел. среде I легко отщепляет аминогруппу. К р-ру 35 *г* II в 500 *мл* воды прибавляют 8 *г* тонко растертого Pd/Al_2O_3 (содержание Pd 5%) и встряхивают при начальном давл. 70 *ат* H_2 до конечного давл. 30—40 *ат* (~30 мин.). Катализатор отделяют, прибавляют 25 *мл* конц. HCl и упариванием в вакууме при т-ре ~ 70° выделяют хлоргидрат I, т. пл. 112—115° (из *изо*-C_3H_7OH). Р-р 7 *г* II в 100 *мл* 2%-ной HCl гидрируют при 100 *ат* H_2 в присутствии Pd/Al_2O_3 и выделяют хлоргидрат I. В. У.

62760 П. Получение эфиров β-(N,N-диарил)-аминопропионовых кислот. Амаккер (Preparation of esters of beta-(N,N-diaryl)-amino propionic acids. Amacker Thad M.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 516531, 13.09.55

Алкильный эфир β-(N, N-диарил)-аминопропионовой к-ты получают р-цией диариламина с алкильным эфиром β-хлорпропионовой к-ты в присутствии кислого конденсирующего средства. Р-цией дифениламина с этиловым эфиром β-хлорпропионовой к-ты в присутствии $AlCl_3$ получают этиловый эфир β-(N, N-дифенил)-аминопропионовой кислоты. И. Ш.

62761. П. Обесцвечивание смесей, содержащих аминокислоту. Шлегер, Радецкий (Decolorization of amino-acid containing mixtures. Schlaeger Albert J., Radecki Edwin A.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2723292, 8.11.55

Смесь, содержащую неочищ. аминокислоту и имеющую pH 1—10, обесцвечивают путем контактирования с металлом или с несколькими металлами, активность которых в ряду напряжений выше активности H. Обесцвечивающий агент добавляют в течение 0,5—60 мин. Обработку проводят в таких условиях, чтобы образование пирролидонкарбоновой к-ты было минимальным. И. Ш.

62762 П. 2,2,-дициано-1-[(тризамещенный аммоний) алкокси]-этеноляты и их получение. Мидлтон (2,2-Dicyano-1-[trisubstituted ammonium) alkoxy] ethenolates and their preparation. Middleton William Joseph)]E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2721206, 18.10.55

2,2-дициано-1-[(тризамещенный аммоний) алкокси]-этенолят получают р-цией циклич. 2-дицианометилен-1,3-ацеталя с не менее чем эквимолекулярным кол-вом третичного амина. И. Ш.

62763 П. Получение тиосемикарбазида. Патерсон (Preparation of thiosemicarbazide. Paterson John C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512206, 26.04.55

Способ произ-ва тиосемикарбазида р-цией водн. р-ра соли гидразина (дигидразинсульфата) с тиоцианатом щел. металла (KSCN) усовершенствован тем, что после удаления K_2SO_4 и воды перегонкой в вакууме промежуточно образующаяся гидразиновая соль тиоциановой к-ты перегруппировывается в конечный продукт при 90—105° в вакууме без р-рителя. И. Ш.

62764 П. Производство N-трихлорметилтиоимидов. Китлсон (Manufacture of N-trichloromethylthioimides. Kittleson. Allen R.) [Esso Research and Engineering] Co]. Пат. США 2713058, 12.07.55

Метод получения N-трихлорметилтиоимида р-цией водн. р-ра продукта, образующегося при растворении имида в водн. щелочи, с перхлорметилмеркаптаном усовершенствован путем проведения процесса в присутствии насыщ. C_5 — C_9-углеводородов. И. Ш.

62765 П. Способ получения сернокислых эфиров аминоспиртов. Бродерзен, Мункельт (Verfahren zur Herstellung der Schwefelsäureester von Aminoalkoholen. Brodersen Karl, Munkelt Siegfried) (VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 9494, 28.03.55

Сернокислые эфиры аминоспиртов получают, перегоняя кислые сульфаты аминоспиртов, напр. моно-, ди- и триэтаноламина, а также соответствующих пропанол- и бутаноламинов или полиоксиаминосоединений, в присутствии р-рителя, не смешивающегося с водой, напр. C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, C_6H_5Cl, CCl_4 или парафиновых углеводородов, отделяя образующуюся воду. 61,8 вес. ч. 98,8%-ного моноэтаноламина суспендируют в 250 объемн. ч. $C_6H_5CH_3$, затем при энергичном перемешивании и охлаждении постепенно прибавляют 98 вес. ч. 100%-ной H_2SO_4, следя, чтобы т-ра не поднималась > 60°. Затем реакционную смесь кипятят с обратным холодильником, к которому присоединен водоотделитель (Norman, Z. angew. Chem., 1925, 38, 80). Через 2—3 часа в водоотделителе собирается 17—18 ч. воды. При охлаждении выпадает крупнокристаллич. внутренняя соль сернокислого эфира этаноламина ф-лы $HNH_2CH_2CH_2OSO_2O$, которую отсасывают и сушат или, в случае необходимости дальнейшей переработки, обрабатывают реакционную массу р-ром NaOH (1 моль) и отгоняют р-ритель. В. К.

62766 П. Способ получения азотсодержащих хлорированных сернистых соединений. Граф (Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender chlorierter Schwefelverbindungen. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 928896, 13.06.55

Указанные в-ва получают р-цией SO_3 или смесей, содержащих SO_3, с ClCN, а также нагреванием с ClCN при 100° продукта конденсации 2 молей SO_3 и 1 моля ClCN. В 65 вес. ч. жидкого ClCN при размешивании при —5° в течение 1 часа приливают 80 вес. ч. жидкого SO_3, удаляют в вакууме избыток ClCN и некоторое кол-во CO_3NClS (I), перегонкой остатка получают 85 вес. ч. CO_6NClS_2 (II), т. кип. 67—68°/12 *мм*, d^{20} 1,792, которое при нагревании при 760 *мм* разлагается на I и SO_3, а при обработке водой энергично разлагается на смесь H_2SO_4, HCl, CO_2 и NH_2SO_3H. 211,5 вес. ч. II нагревают при 120—130°, вводят 61,5 вес. ч. ClCN и перегонкой получают 280 вес. ч. I, т. кип. 106—107°/760 *мм* (52°/94 *мм*), d^{20} 1,626, разлагающееся при обработке водой на HCl, CO_2 и NH_2SO_3H. При введении в аппарат с дистилляционной колонкой ClCN и SO_3 в молекулярных соотношениях 1 : 1 и т-ре 130—150° получают I, выход 100%. Строение I отвечает структурной ф-ле $OC = NSO_2Cl$, а строение II — ф-ле $OC = NSO_2OSO_2Cl$. I и II обладают высокой реакционной способностью и могут применяться для получения текстильных вспомогательных в-в, средств для борьбы с вредителями, фармацевтич. препаратов и т. п. В. У.

62767 П. Производство аллилсульфокислот. Фостер (Production of allylic sulfonic acids. Foster Robert L.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2721210, 18.10.55

Аллилсульфокислоты, алифатич. ненасыщ. углеводородный радикал которых содержит 6—10 атомов C, получают обработкой безводн. HCl Na-солей этих к-т, суспендированных в насыщ. алифатич. углеводороде, содержащем 5—8 атомов C. И. Ш.

62768 П. Производство *бис*-(β-оксиалкил)-полисульфидов. Шпильбергер, Крей (Manufacture of bis-(β-hydroxyalkyl)-polysulfides. Spielberger George, Krey Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Канад. пат. 512261, 26.04.55

Бис-(β-оксиалкил)-полисульфиды получают р-цией окиси 1,2-алкилена с полисульфидом щел. или щел.-зем. металла (напр., с полисульфидом Na или со смесью Na_2S и S) и нейтр-цией основания, образующегося в процессе р-ции, таким способом, чтобы неорганич.

полисульфид не разложился на H_2S и S. Это достигается введением стехиометрич. кол-в CO_2 и окиси 1,2-алкилена в водн. р-р полисульфида щел. или щел.-зем. металла. И. Ш.

62769 П. Получение алюминийорганических соединений (Composés organiques de l'aluminium et leur préparation.) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges., vormals Meister Lucius & Bruning.]. Франц. пат. 1077691, 10.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 984 (франц.)

1 моль Al-алкоголята, возможно в присутствии инертных р-рителей, вводят в р-цию с кол-вом >1 моля органич. соединения, имеющего подвижный атом Н, или со смесью таких соединений. В. К.

62770 П. Усовершенствование способа стабилизации этилен-*бис*-дитиокарбамата цинка. Лугинбул (Process for improving the stability of zinc ethylenebisdithiocarbamate. Luginbuhl Christian B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 509926, 8.02.55

Усовершенствование способа состоит в контактировании частиц этилен-*бис*-дитиокарбамата Zn с водой, подкисленной до pH 1,5—6 (2—5), при 25—50° (30—45°) в течение 0,5—3 час. Так, водн. дисперсию этилен-*бис*-дитиокарбамата Zn, выпадающего в осадок при р-ции Zn-соли сильной минер. к-ты и динатрийэтилен-*бис*-дитиокарбамата (в водн. среде при перемешивании), выдерживают при pH 2—5 и т-ре 30—45° в течение 0,5—3 часа. И. Ш.

62771 П. Получение алкилциклогексанов и декалинов путем алкилирования. Шнейдер (Alkylation process for the preparation of alkylcyclohexanes and decalins. Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2723298, 8.11.55

Способ одновременного получения алкилциклогексанов и декалинов заключается в р-ции циклопентена (I) с 5—10 атомами С и изопарафина с 4—10 атомами С в присутствии катализатора, содержащего главным образом HF, причем в результате алкилирования I образуются алкилциклогексаны, а в результате аутоалкилирования I образуется декалин, которые выделяют из реакционной смеси. Р-цию проводят в жидкой фазе при т-ре от —20 до 70°. В. К.

62772 П. Способ получения соединений ряда 3,4-циклоалканогидронафталина. Ружичка, Эшенмозер (Förfarande för framställning av 3,4-cykloalkano-hydronaftalinföreningar. Ruzicka L., Eschenmoser. A.) [Ciba A.-G.]. Швед. пат. 147012, 21.09.54

Способ получения указанных в-в заключается в том, что 3-винилциклогекс-2-еноны, незамещ. в положении 4, вводят в р-цию с алициклич. 1,3-дикетонами, содержащими при C_2 по крайней мере 1 атом Н, циклизуют полученные 4,10-секо-гидронафталины в циклоалканогидронафталины, содержащие при $C_{(4)}$ третичную оксигруппу, которую, в случае надобности, отщепляют, получая продукт, содержащий двойную связь. Б. Ф.

62773 П. Способ получения альдегидов и их производных из дициклопентадиена (Procédé de préparation d'aldéhydes et de dérivés d'aldéhydes ǎ partir du dicyclopentadiène) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1077846, 12.11.54 [Chimie et industrie 1955, **74**, № 5, 982 (франц.)

Дициклопентадиен, возможно разб. углеводородами, гидрируют при т-ре <100°. К полученной смеси углеводородов в условиях оксосинтеза присоединяют CO и H_2 и продукт р-ции превращают в трициклодеканметилол, напр., путем последовательной или одновременной гидратации и гидрирования. В. К.

62774 П. Способ получения нитроциклооктана. Реппе, Шлихтинг, Шик, Раух (Verfahren zur Herstellung von Nitrocyclooctan. Reppe Walter, Schlichting Otto, Schickh Otto von, Rauch Konrad) [Badische Anilin-Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932908, 12.09.55

Нитроциклооктан (I) получают из циклооктана (II) нагреванием его под давлением при 100—150° с 20—55%-ной HNO_3 или нитратами Al, Zn, Cu или Fe, содержащими кристаллизационную воду. Процесс можно вести непрерывно. Смесь 224 *г* II и 188 *г* 32%-ной HNO_3 (*D* 1,2) нагревают 3 часа во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емк. 1 *л* при 110°, затем перемешивают смесь еще 3 часа. В случае надобности автоклав охлаждают током воздуха, поддерживая т-ру 110—120°, давление достигает 30 *ат*. После охлаждения отфильтровывают небольшое кол-во пробковой к-ты, маслянистый слой отделяют от водн. HNO_3, промывают водой и сушат $CaCl_2$. После отгонки 119 *г* невошедшего в р-цию II перегоняют I, т. кип. 105—107°/15 *мм* (чтобы предотвратить бурное разложение полинитросоединений, содержащихся в остатке, т-ру бани не следует поднимать >130—140°). Повторной перегонкой выделяют 85 *г* чистого I, т. кип. 90°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4812, d_4^{20} 1,0608. Выход 58,2%, считая на вошедший в р-цию II. Наряду с I получают 9% полинитросоединений, 1,3% пробковой к-ты и 4,1% низших дикарбоновых к-т (напр., янтарную к-ту). Смесь 264 *г* II и 640 *г* $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ нагревают 75 мин. во вращающемся автоклаве при 110° и перемешивают еще 1 час. при той же т-ре. После спуска давления органич. слой отделяют и фракционируют. Получают 170 *г* II, 55 *г* I и 3 *г* остатка. I является промежуточным продуктом для получения красителей, пластмасс и фармацевтич. препаратов. В. К.

62775 П. Обработка изопропилбензола. Джорис (Isopropylbenzene treatment. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 509870, 8.02.55

Усовершенствование метода жидкофазного окисления изопропилбензола (I) в его гидроперекись с помощью O_2 состоит в перемешивании I с пористой, способной к адсорбции, хорошо измельченной Al_2O_3 в кол-ве нескольких процентов от веса I. После указанной обработки I, отделенный от Al_2O_3, подвергают жидкофазному окислению O_2. Аналогично обрабатывают диизопропилбензол. И. Ш.

62776 П. Восстановление кетонов с помощью сплава щелочного металла со свинцом и донора водорода. Брейвогел (Ketone reduction using alkali metal lead alloy and a hydrogen donor. Breivogel Philip J.) [White Laboratories, Inc]. Канад. пат. 511462, 29.03.55

Пинаконы получают, действуя сплавом Pb со щел. металлом и донором Н (напр., H_2O) на р-ры кетонов (аралкилалкилкетонов, арилaралкилкетонов и их замещ. производных, заместители которых не являются активными в условиях р-ции). Получен соответствующий пинакон из *n*-оксипропиофенона. И. Ш.

62777 П. Получение β-фенилэтилового спирта. Фриш (Chemical synthesis. Frisch Hans R.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 512236, 26.04.55

Окись стирола (I) количественно превращают в β-фенилэтиловый спирт, действуя H_2 при т-ре ~20° и 1,4—7 *ат* на смесь I, скелетного Ni-катализатора, инертного органич. р-рителя (C_2H_5OH) и небольшого кол-ва щел. агента (гидроокиси щел. металла в кол-ве 1—10% от веса I). Р-цию ведут до тех пор, пока не поглотится 1 моль H_2 на 1 моль I. И. Ш.

62778 П. Усовершенствование способа получения циклопентенилфенолов. Бейдер (Perfectionnements relatis aux cyclopenténylphénols. Bader Alfred R.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Франц. пат. 1084390, 19.01.55 (Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 98 (франц.)]

Фенол и циклопентадиен вводят в р-цию в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. В. К.

62779 П. Способ получения гваякола из пирокатехина. Бёдеккер, Фольк (Verfahren zur Herstellung von Guajakol aus Brenzkatechin. Boedecker Friedrich, Volk Hans) [Riedel-de Hoën A.-G.]. Пат. ФРГ 936632, 15.12.55

Способ получения гваякола (I) р-цией пирокатехина (II) с диметилсульфатом (III) и щелочью заключается в том, что <1 моля (0,75 моля) III и щелочь постепенно прибавляют к кипящему водн. р-ру II при pH 6—9, образующиеся пары конденсируют, из конденсата выделяют I и водн. слой возвращают в р-цию. После прибавления $\sim$1 моля щелочи величина pH должна быть 9—11. Перед возвращением водн. части конденсата в реактор ее можно экстрагировать водонерастворимым р-рителем для извлечения дополнительного кол-ва I. В реактор, снабженный термометром, мешалкой, двумя загрузочными отверстиями и вертикальным нисходящим холодильником, помещают р-р 165 *г* II в 100 ч. воды и нагревают р-р до кипения. Затем в одно загрузочное отверстие подают 120 ч. III, а в другое постепенно прибавляют 45%-ный водн. NaOH. Прибавление NaOH регулируют так, чтобы pH реакционной массы постоянно был в пределах 6—9; всего расходуют 85—90 ч. водн. щелочи. При этом I отгоняется с водяным паром по мере его образоваия и поступает в колонну (К). I собирается в нижней части К, в то время как водн. слой непрерывно поступает обратно в аппарат. При дальнейшем прибавлении щелочи (75—85 ч.) скорость ее поступления регулируют так, чтобы реакционная масса все время была слабощел. по фенолфталеину. Вторую стадию р-ции ведут до тех пор, пока с водой не перестанут отгоняться капли масла и щел. р-ция массы не станет устойчивой. В заключение реакционную массу подкисляют H_2SO_4 (по лакмусу) и перегоняют непродолжительное время. Получают 140 ч. чистого кристаллич. I (75% теор.) и 16 ч. (7,7% теор.) вератрола. 165 ч. II обрабатывают, как указано выше, 120 ч. III и водн. 45%-ным NaOH. После отделения I водн. слой. конденсата перед возвращением в реактор экстрагируют C_6H_6 для выделения небольшого кол-ва растворенного I. Получают 161 ч. (86,5% теор.) чистого кристаллич. I и 13 ч. (6% теор.) вератрола. В. К.

62780 П. Способ получения хлорированных хинонов. Ваг, Линде (Verfahren zur Herstellung chlorierter Chinone. Waag Theodor, Linde Hellmut). Пат. ГДР 9531, 12.04.55

Ароматические соединения, способные к образованию хинонов, напр. фенолы или углеводороды ряда бензола, сначала хлорируют при низких т-рах в кислом водн. р-ре и затем окисляют хлором при т-ре кипения. Кислый р-р, в котором проводят р-цию, может быть использован повторно. В эмульсию 30 *г* фенола в 300 *г* 20%-ной H_2SO_4, содержащей 1% $FeCl_3$, при перемешивании пропускают Cl_2 1—2 часа при 20°, а затем $\sim$10 час. при т-ре кипения смеси. Выход хлоранила (I) 90%. Из *о*-крезола получают 3,5,6-трихлор-2-метил-*п*-бензохинон, выход 75%; из 1,3,5-ксиленола — 2,6-дихлор-3,5-диметил-*п*-бензохинон, выход колич.; из технич. смеси ксиленолов получают смесь хлорхинонов, выход 50—60%, содержание Cl 44—47%. C_6H_6 превращается в I с выходом 70%, считая на вошедший в р-цию C_6H_6. Из *п*-крезола и *п*-толуидина получают I. В. К.

62781 П. Окисление замещенных циклических соединений (Oxidation of substituted cyclic compounds) [Aktiebolaget bofers]. Англ. пат. 705195, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii 233 (англ.)]

Способ окисления в карбоновые к-ты циклич. сульфокислот, имеющих одну или несколько боковых цепей и дающих гомогенный р-р с водой или водн. HNO_3. При этом циклич. сульфокислоты окисляются HNO_3 (одной или вместе с другими окислителями, напр. воздухом, O_2, нитритами, нитратами или окислами азота) в присутствии катализатора окисления или без него. Конц-ию окислителя и циклич. сульфокислоты подбирают так, чтобы р-ция окисления после того, как смесь будет подогрета до 120—300°, быстро проходила с повышением т-ры при давл. 5—50 *ат*. Образование *п*-$HSO_3 \cdot C_6H_4COOH$ быстро происходит при нагревании в автоклаве из кислотоупорной стали смеси 172 ч. *п*-$H_3CC_6H_4SO_3H$, 300 ч. воды и 200 ч. 65%-ной HNO_3. Продукт выделяют с высоким выходом в виде плохо растворимой K-соли прибавлением KCl. При р-ции образуется также немного 2-нитро-4-сульфобензойной к-ты. Приведены следующие примеры окисления: *о*-$H_3CC_6H_4SO_3H$ (30%-ная HNO_3. 145°)$\rightarrow$*о*-$HOOCC_6 \cdot H_4SO_3H$, выход высокий; *о*-$H_3CC_6H_4SO_3H \rightarrow$ *о*-$HOOCC_6H_4 \cdot SO_3H$ (окисление проводят KNO_3 и 65%-ной HNO_3 в присутствии воды при 160° или KNO_2 и 65%-ной HNO_3, в присутствии воды при 145°, или 65%-ной HNO_3 и O_2 в присутствии воды при 220° и 40 *ат*); 1,3,4-$C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$ (65%-ная HNO_3, вода при 130°) $\rightarrow$ 4,1,3-$HOSO_2C_6H_3$-$(COOH)_2$; 2-$C_{10}H_7SO_3H$ (65%-ная HNO_3 и вода при 170°) $\rightarrow$4,1,2-$HOSO_2C_6H_3$ $(COOH)_2$; 1,2,4-$C_6H_3(CH_3)(Cl)SO_3H$ (KNO_2, 65%-ная HNO_3 и вода при 160°)$\rightarrow$ 4,2,1-$HOSO_2C_6H_3ClCOOH$ (76%). 4,1,2-$O_2NC_6H_3(CH_3)SO_2OH$ (65%-ная HNO_3, вода и O_2 при 50 *ат* и 160°)$\rightarrow$2,4,1-$HOSO_2C_6H_3(NO_2)COOH$, выход $>$90°; 2,1,4-$C_6H_5CH_2C_6H_3(CH_3)SO_3H$ (вода и 65%-ная HNO_3 при 155°)$\rightarrow$4,2,1-$HOSO_2C_6H_3(COC_6H_5)$-COOH, выход 70%. Б. Ф.

62782 П. Способ производства чистого, хорошо кристаллизующегося гексанитродифениламина двухстадийным нитрованием 2,4-динитродифениламина. Дейкема. (Főrfarande főr framställning av ren, väl kristalliserad hexanitrodifenylamin av 2,4-dinitrodifenylamin genom nitrering i två steg. Dijkema J. H.), [A/S Norduco]. Швед. пат. 140899, 23.06.53

Динитродифениламин сначала нитруют до тетранитродифениламина, который затем нитруют до гексанитродифениламина. На первой стадии нитрования применяют нитросмесь, содержащую $\leqslant$25% (лучше $\sim$20%) воды и до 20% H_2SO_4, на второй стадии используют смесь конц. HNO_3 и конц. H_2SO_4, при этом соотношение HNO_3: H_2SO_4 должно быть не меньше чем 3 : 1, но не больше чем 6 : 1. Обе стадии нитрования ведут при т-ре не выше $\sim$50°. Б. Ф.

62783 П. Алкоксимы монозамещенных салицилальдегидов. Хафман (Monosubstituted salicylaldehyde alkoximes. Huffman Max N.) [Lasdon Foundation, Inc]. Пат. США 2712031, 28.06.55

Алкоксимы общей ф-лы (I), в которой R — алкил с 1—4 атомами, углерода, R′—HO, Cl, Br, NO_2, алкокси-ациламино - или алкиламиногруппа (алкил во всех случаях низший), получают р-цией салицилового альдегида, содержащего в положении 3, 4 или 5 один из перечисленных заместителей, а в положении 6 атом H, с алкоксиамином в присутствии инертного р-рителя. В. К.

62784 П. Способ получения вторичных бензиларил-аминов и вторичных гетероциклических бензиламинов. Шпринцак (Verfahren zur Herstellung von sekundären Benzylarylaminen und sekundären heterocyclischen Benzylaminen. Sprinzak Yair). Пат. ФРГ 932012, 22.08.55

Вторичные бензилариламины и вторичные гетероциклич. бензиламины, обладающие ароматич. характером, получают кипячением первичных ариламинов или первичных гетероциклич. аминов с бензиловым спиртом (I) в присутствии безводн. гидроокисей щел. металлов при удалении реакционной воды. I применяют в небольшом избытке над стехиометрич. кол-вом; в некоторых

случаях, кроме **I**, прибавляют сравнительно небольшое кол-во C_6H_5CHO. Смесь 46,5 *г* анилина, 70 *г* **I** и 12 *г* безводн. KOH кипятят, отгоняя воду; после достижения т-ры кипения смеси 250° и отделения 9 *г* воды, на что требуется 108 мин., смесь охлаждают и добавлением 50 *г* воды выделяют N-бензиланилин, выход 94%, т. кип. 191°/23 *мм*, т. пл. 35—36°. Прибавление 2 *г* C_6H_5CHO сокращает длительность кипячения смеси со 108 до 85 мин. Аналогично получают следующие в-ва: N-бензил-*м*-толуидин, выход 92%, т. кип. 178°/7*мм*; *n*-бензиламинодифениламин, выход 95%, т. пл. 74—75° (из сп.); N-бензил-2-нафтиламин, выход 95%, т. пл. 66—67°; 2,6-*бис*-бензиламинопиридин, выход 96%, т. пл. 72° (из сп.); N-бензил-*o*-толуидин; *n*-бензиламиноанизол, N-бензил-1-нафтиламин; N,N′-дибензил-*n*-фенилендиамин; 2-бензиламинопиридин; N-анизиланилин; N, N′-дибензил-*м*-фенилендиамин, т. пл. 71,5—72,5° (из сп.); 2-бензиламинодифенил, т. пл. 89,5—90° (из сп.); 4-бензиламинодифенил, т. пл. 94—94,5° (из сп.); 4,4′-*бис*-бензиламинодифениловый эфир, т. пл. 99,5—100°; 1,5-*бис*-бензиламинонафталин, т. пл. 184,5—185,5° (из толуола); 2-бензиламино-4-метилпиридин, т. пл. 95—96° (из сп.). В. У.

62785 П. Получение динитрила фталевой кислоты. Мак-Доналд (Preparation of phthalonitriles. McDonald David W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2718525, 20.09.55

Динитрил фталевой к-ты получают р-цией C_6H_5CN и HCN в паровой фазе в присутствии W-катализатора при 400—1000°. В. К.

62786 П. Способ получения *n*-фенилендиизоцианата. Гемасмер (Verfahren zur Herstellung von p-Phenylendiisocyanat. Gemassmer Alois) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 926845, 25.04.55

Способ получения *n*-фенилендиизоцианата (**I**) отличается тем, что *n*-фенилендиамин обрабатывает $COCl_2$ сначала на холоду, потом при т-ре ~100°, предпочтительно при 80—90°, и завершают р-цию при т-ре ~100°, предпочтительно при 115—125°. В автоклаве с мешалкой растворяют 150 ч. $COCl_2$ в 900 ч. *o*-$C_6H_4Cl_2$, к охлажд. р-ру при непрерывном перемешивании добавляют суспензию 150 ч. *n*-фенилендиамина в 150 ч. *o*-$C_6H_4Cl_2$, дополнительно вводят в течение 1 часа 50 ч. $COCl_2$, поднимая т-ру смеси до 80°, выдерживают смесь при этой т-ре 4 часа, после чего поднимают т-ру до 120° и при этой т-ре вводят $COCl_2$ в течение 2 час. После отдувки избыточного $COCl_2$ р-р фильтруют (на фильтре остается 2 ч. сухого остатка) и из фильтрата дробной перегонкой получают 211 ч. (95% теор.) **I** и 5 ч. кубового остатка, в то время как по старому способу (фосгенированием на холоду) **I** получают с выходом 56% (теор.). Я. К.

62787 П. Способ получения винилсульфонов. Хейна, Рименшнейдер (Verfahren zur Herstellung von Vinylsulfonen. Heyna Johannes, Riemenschneider Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 932488, 1.09.55

Винилсульфоны получают обработкой четвертичных аммониевых соединений общей ф-лы $R[-SO_2CH_2CH_2N-(X) Z]_n$(R — алкил или арил; N≡Z есть третичная аминогруппа; X — анион; *n* — целое число) щел. средствами. К р-ру 30,7 вес. ч. иодистого этилсульфонилэтил-(β-триметиламмония) в 150 вес. ч. воды при 20° постепенно приливают 75 вес. ч. 2 н. NaOH, через 2 часа нейтрализуют HCl и перегонкой выделяют этилвинилсульфон, выход 82%, т. кип. 116—117°/17 *мм*. К р-ру 28,3 вес. ч. хлористого фенилсульфонилэтил-(β-пиридиния) в воде при 20° постепенно приливают 75 вес. ч. 2 н. NaOH, получают фенилвинилсульфон, выход 96%, т. пл. 68—70°. Аналогично получают: из хлористого (4-метилбензол)-сульфонилэтил-(β-пиридиния) — (4-метилбензол)-винилсульфон (**I**), выход ~100%, т. пл. 66—67°; из иодистого (-4-метилбензол)-сульфонилэтил-(β-триметиламмония) — **I**, выход 81%, т. пл. 65—67°; из иодистого фенилсульфонилэтил-(α-триметиламмония) —**I**, выход 91%; из нейтр. сульфата (4-аминобензол)-сульфонилэтил-(β-триметиламмония)—(4-аминобензол)-винилсульфон, т. пл. 72—75°; из хлористого (2-нитробензол)-сульфонилэтил-(β-пиридиния)— (-2-нитробензол)-винилсульфон, выход ~100% [(2-нитробензол)-β-этоксиэтилсульфон, т. пл. 72—73°]; из дихлористого бензол-1,3-*бис*-[сульфонилэтил-(β-триметиламмония)] — бензол-1,3-ди-(винилсульфон), выход ~100%, т. пл. 148—149°; из хлористого 2-[сульфонилэтил-(β-пиридиний)]-бензол - (1-азо-1)-(2-нафтиламина) или соответствующего триметиламмониевого производного — 2-винилсульфонбензол-(1-азо-1)-(2-нафтиламин), выход ~100%. Получаемые винилсульфоны легко вступают в р-цию с соединениями, содержащими реакционные группы, напр., при нанесении на текстильные волокна образуют с ними связь и позволяют получить различные технич. эффекты (закрепление красителей на волокне, сообщение волокну водоотталкивающих свойств и т. п.). В. У.

62788 П. Способ получения *o*-аминофенолов. Бродерсен, Герман (Verfahren zur Herstellung von *o*-Aminophenolen. Brodersen Richard, Herrmann Walter) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 886745, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2777 (нем.)]

o-Аминофенолы, в частности дифенилового ряда, получают расщеплением сильными к-тами 2-метилоксазолов, которые готовят нагреванием ацетильных производных соответствующих *o*-аминофенолалкиловых эфиров дифенилового ряда. 4,4′-диамино-3,3-диметоксидифенил→ *бис*-2-метилбензоксазол (т. кип. 230°/5 *мм*)→ → хлоргидрат 3,3′-диоксибензидина; 1-метокси-2-амино-4-фенилбензол→ 2-метил-5-фенилбензоксазол (т. кип. 332—336°/760 *мм*) → хлоргидрат 4-фенил-2-аминофенола. Я. К.

62789 П. Получение оксиарилтрихлорметилкарбинолов. Сирл (Preparation of oxyaryl-trichloromethylcarbinols. Searle Norman E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719865, 4.10.55

Способ произ-ва алкоксифенилтрихлорметилкарбинолов состоит в конденсации хлораля с соединением ф-лы ROR′ (R — алкил с 1—5 атомами C, R′—моноциклич. ароматич. радикал) в присутствии диалкильного эфира и $AlCl_3$. Соотношение реагентов: на 1 моль хлораля берут ⩾ 1 моля $AlCl_3$, на 1 моль $AlCl_3$ ⩾1 моля диалкильного эфира. И. Ш.

62790 П. Способ получения эфиров N-замещенных аминоспиртов аминооксибензойных кислот. Гримме, Шмиц (Förfaringssätt för framställning av N-substituerade aminoalkoholestrar av hydroxiaminobensoesyror. Grimme W., Schmitz H.) [Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen]. Швед. пат. 147394, 26.10.54

Способ получения указанных эфиров заключается в том, что аминооксибензойную к-ту вводят в р-цию с N-замещ. аминоспиртом в присутствии большого избытка сильной минер. к-ты или арилсульфокислоты. Б. Ф.

62791 П. Способ получения N-замещенных аминоалкилбензгидриловых эфиров или тиоэфиров, или солей, или четвертичных аммониевых соединений. Хюбнер, Петерсен (Förfarande för framställning av N-substituerade aminoalkylbenshydryletrar och tioetrar och salter eller kvaternära ammoniumföreningar därav. Hübner H. O., Petersen P. V.), [H. Lundbeck & Co.]. Швед. пат. 151742, 4.10.55

Способ получения в-в общей ф-лы $(RR'C_6H_3)(R^2C_6H_4)CHZYNR^3R^4$, их солей или четвертичных аммониевых соединений (R—H, Cl, Br или J, R' и R^2—H, алкилсульфонильная-, алкилмеркапто-, фенилмеркапто- или замещ. фенилмеркапто-, циклоалкилмеркапто- или замещ. циклоалкилмеркаптогруппа; причем один из этих заместителей H. Z—O или S; Y — алкилен, R^3 и R^4—низшие алкилы или же вместе с атомом N они могут образовывать насыщ. шестичленный гетероциклич. остаток, напр. радикал пиперидина, морфолина или тиоморфолина, в пиперидиновый цикл может входить также группа Y), заключающийся в том, что соединения общей ф-лы $(RR'C_6H_3)(R^2C_6H_4)CHU$ вводят в р-цию с аминосоединениями общей ф-лы $QYN(R^3)(R^4)$, где один из заместителей U или Q — Cl, Br, J, в то время как другой — остаток VZ (V—H или щел. металл). Полученные таким образом продукты р-ции, содержащие третичные аминогруппы, известным способом превращают в соли с минер. или органич. к-тами или же в четвертичные аммониевые соединения. Б. Ф.

62792 П. Способ получения продуктов присоединения *n*-хлорбензолсульфонилгалогенида к низшим алкиленовым эфирам. Л а д д (Adducts of parachlorobenzene-sulfonyl halides and lower alkylene esters and method of preparing the same. L a d d E l b e r t C.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 515110, 26.07.55

Нагреванием *n*-хлорбензолсульфонилгалогенида с $CH_2=CRR'$ (R — H или алкил, R' — ацилоксиалкил) в присутствии в-в, при термич. разложении которых образуются свободные радикалы, получают соединения ф-лы $n\text{-}ClC_6H_4SO_2(CH_2CRR')_nX$, где X — галоид, $n \geqslant 1$ Получен *n*-хлорфенил-3-ацетокси-2-хлорпропилсульфон. И. Ш.

62793 П. Хлорфенил-ω-галоидалкилсульфоны и способ их получения. Л а д д (Chlorophenyl omega-halogenoalkyl sulfones and process therefor. L a d d E l b e r t C o.). [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 515109, 26.07.55

Способ произ-ва *n*-хлорфенил-ω-галоидалкилсульфонов ф-лы $n\text{-}ClC_6H_4SO_2(CH_2CH_2)_nX$, где X — галоид, n = 1—5, состоит в нагревании смеси галоидангидрида *n*-хлорбензолсульфокислоты с алифатич. моноолефиновым углеводородом, имеющим концевую CH_2-группу, в присутствии свободных радикалов. И. Ш.

62794 П. Способ получения динатриевой соли 4,4'-ди-(2'',4''-диметоксибензоил)-амино-5,5'-дихлорстильбен-2,2'-дисульфокислоты (Procédé de préparation du sel disodique du dérivé 2,4-diméthoxybenzoylique de l'acide 5,5'-dichloro-4,4-diaminostilbène-2,2'-disulfonique) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 301805, 1.12.54 [Chimia, 1955, 9, № 8, 194 (нем.)]

Реакцией галоидангидрида 2,4-диметоксибензойной к-ты с 5,5'-дихлор-4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислотой получают ди-Na-соль 4,4'-ди-(2'',4''-диметоксибензоил)-амино-5,5'-дихлорстильбен-2,2'-дисульфокислоты, применяемую в качестве оптически отбеливающего средства. В. У.

62795 П. Способ получения алкилсульфонилбензальдегидов. А р н о л ь д, Ф о г е л ь з а н г (Verfahren zur Herstellung von Alkylsulfonylbenzaldehyden. A r n o l d H e r b e r t, V o g e l s a n g D i e t r i c h) [Asta-Werke A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 934590, 27.10.55

n-Алкилсульфонилтолуолы окисляют до соответствующих бензойных к-т $KMnO_4$ в нейтр. водн. р-ре при нагревании; полученные к-ты нагреванием с $SOCl_2$ переводят в хлорангидриды и последние превращают в *n*-алкилсульфонилбензальдегиды восстановлением H_2 в присутствии $Pd/BaSO_4$ при 150—165°. К 90 *г* суспензии этил-*n*-толилсульфона в 500 *мл* горячей воды при 75—85° при размешивании в течение 8 час. небольшими порциями прибавляют 155 *г* $KMnO_4$, фильтруют горячую смесь, промывают осадок взмучиванием с небольшим кол-вом теплой воды, из фильтратов подкислением на холоду конц. HCl выделяют 89 *г* *n*-этилсульфонилбензойной к-ты, т. пл. 200° (из воды). 48 *г* этой к-ты кипятят с 200 *мл* $SOCl_2$ до прекращения выделения HCl, отгоняют избыток $SOCl_2$ и кристаллизацией остатка из C_6H_6 выделяют 48 *г* *n*-этилсульфонилбензоилхлорида, т. пл. 105—107°. 12,5 *г* этого хлорангидрида в 100 *мл* сухого ксилола гидрируют H_2 при 150—165° в присутствии 1 *г* $Pd/BaSO_4$, через 4 часа отделяют катализатор и охлаждением выделяют 9,8 *г* *n*-этилсульфонилбензальдегида, т. пл. 98—100°. Аналогично из (*н*-пропил)-*n*-толилсульфона получают *n*-(*н*-пропил)-сульфонилбензойную к-ту, т пл. 183° (из воды), *n*-(*н*-пропил)-сульфонилбензоилхлорид, т. пл. 69—70° (из бзл. + петр. эф), и *n*-(*н*-пропил)-сульфонилбензальдегид, т. пл. 47° (из сп.); из изопропил-*n*-толилсульфона — *n*-изопропилсульфонилбензойную к-ту, т. пл.193° (из воды), *n*-изопропилсульфонилбензоилхлорид, т. пл. 87° (из смеси бензола лигроином, 1 : 3), и *n*-изопропилсульфонилбензальдегид, т. пл. 97—99° (из бзл. + + лигроин); из (*н*-бутил)-*n*-толилсульфона, т. кип. 150°/1 *мм*, *n* -(*н*-бутил)-сульфонилбензойную к-ту, т. пл.163°, и *n*-(*н*-бутил)-сульфонилбензальдегид, масло (тиосемикарбазон, т. пл. 175°). *n*-Алкилсульфонилбензальдегиды пригодны как полупродукты для получения лекарственных средств. В. У.

62796 П. Получение фенилтрихлорсилана. **Б а р р и, Х у к, Д е - П р е** (Preparation of phenyl silicon trichloride. B a r r y A r t h u r J., H o o k D o n a l d E., D e P r e e L e e) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 510942, 15.03.55

Фенилтрихлорсилан получают р-цией C_6H_6 с трихлорсиланом при 350—500° и давлении, создаваемом при нагревании смеси в условиях сохранения ею постоянного объема. Б. К.

62797 П. Производство фенилметилдихлорсилана. **К л а р к** (Production of phenylmethyldichlorosilane. C l a r k H a r o l d A.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 515216, 02.08.55

Фенилметилдихлорсилан получают р-цией эквимолекулярных кол-в дифенилметилхлорсилана и дифенилдихлорсилана в присутствии $AlCl_3$ (0,001—10% от суммарного веса исходных в-в) при 180—210° и давлении, достаточно низком для того, чтобы фенилметилдихлорсилан отгонялся от реакционной массы (40—60 *мм* рт. ст.). И. Ш.

62798 П. Получение ароматических магнийорганических соединений. **Н и и м и я, Н и с и м у р а, Ю р и м о т о** (芳香 族有機マグネシウム化合物の製造法. 新宮春男, 西村富三, 百合本順太郎). Япон. пат. 3221, 14 05 55.

Предлагаются новые ускорители р-ции Гриньяра, позволяющие получать Mg-органич. соединения (МОС) ароматич. ряда без применения эфиров как р-рителей. Такими ускорителями являются добавки (<5 мол. %) третичных органич. оснований в комбинации с галоидным алкилом, арилом, алкарилом или высококипящим эфиром, взятыми также в кол-ве 2—5 мол. %. Предлагаемый способ не требует применения абсолютно безводн. условий, что имеет большое значение для промышленного произ-ва. Способ разработан для получения МОС из C_6H_5Cl (I) $C_{10}H_7Cl$, хлорфенантрена и др. в-в с галоидом в ароматич. кольце в присутствии пиридина (II) или хинолина; выяснено, что предлагавшийся ранее в качестве ускорителя р-ции диметиланилин (прибавляемый в кол-ве 1 моля) является совершенно неэффективным в р-ции с I. МОС получают с лучшими выходами, применяя органич. основания в сочетании с добавками небольших кол-в дибутилового эфира, ди-

изоамилового эфира, анизола или разнообразных галоидных соединений с т. кип.$>$80°, напр. $C_6H_5CH_2Cl$ (**III**), *изо*-$C_5H_{11}Br$, C_6H_5COCl (**IV**) и др. В отсутствие органич. оснований эти в-ва не являются ускорителями р-ции. Выход МОС 70—80% при продолжительности р-ции от 30 мин., до 3—5 час. и т-ре 130—150° без повышения давления. 7,2 *г* Mg-порошка и 40 *мл* ксилола, высушенного над $CaCl_2$, помещают в колбу, снабженную трубкой с $CaCl_2$. Отгоняют некоторое кол-во ксилола (**V**) для удаления влаги, остававшейся в колбе, и постепенно добавляют 200 *мл* сухого **I**, смесь при перемешивании нагревают до кипения и прибавляют 0,3*мл* **II** и 0,3—0,4 *мл* **IV**, через 3—5 мин. реакционная масса окрашивается в коричневый цвет и затем превращается в густую пасту. Выход МОС через 1 час. 40%, через 3 часа — 60—70% и через 5 час. 70—80%. В отсутствие **V**, применяя избыток **I**, получают почти тот же результат. С добавой **II** без **III** выход МОС через 3 часа составляет 40%. **III** без **II** не ускоряет р-цию, 7,2 *г* Mg, 20 *мл* **I**, 20 *мл* **V** нагревают до кипения и добавляют 1 *мл* **IV** и 0,5 *мл* **II**, через 5 мин. начинается р-ция; выход МОС через 3 часа 43%. 7,2 *г* Mg, 20 *мл* **I** и 20 *мл* **V** нагревают до кипения и добавляют 0,68 *мл* дибутилового эфира и 0,5 *мл* **III**, р-ция начинается через 2—5 мин. Через 3 часа выход МОС 72%. 8 *г* α-хлорнафталина, 2 *г* Mg, 10 *мл* метилнафталина и 20 *мл* **V** нагревают до кипения и добавляют 10 *мл* хинолина и 10 *мл* **I**; р-ция начинается через 5 мин., через 2 часа масса превращается в густую пасту; МОС извлекают эфиром. Выход 72%.
В. К.

62799 П. 6-кето $\Delta^{5,9}$-10-метилдекалон-1 и способ его получения. Уэндлер, Слейтс (6-Keto-$\Delta^{5,9}$-10-methyldecalone-1 and process of preparing same. Wendler Norman L., Slates Harry L.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 516553, 13.09.55

6-кето-$\Delta^{5,9}$-10-метилдекалон-1 получают р-цией метилвинилкетона с 2-метилдигидрорезорцином в присутствии третичного амина с последующей циклизацией образующегося соединения нагреванием в органич. р-рителе (C_6H_6) в присутствии алкоголята Al(*трет*-бутилата Al).
И. Ш.

62800 П. Способ кристаллизации 2-окси-3-нафтойной кислоты. Клейн, Бенц (Process for the crystallization of 2-hydroxy-3-naphthoic acid. Klein David X., Benz George W.), [Heyden Chemical Corp.]. Пат. США 2723290, 8.11.55

2-окси-3-нафтойную к-ту получают в виде крупнозернистых непылящих кристаллов добавлением органич. к-ты, имеющей константу диссоциации $1{,}34\times10^{-5}$—$6{,}3\times\times10^{-5}$, к водн. р-ру соли 2-окси-3-нафтойной к-ты со щел. металлом.
И. Ш.

62801 П. Производство ариламидов из β-нафтиламина. Фридрик (Manufacture of arylamides from beta-naphthylamine. Friedrich Martin E.) [E. I. du Pont de Nemoure & Co.]. Пат. США 2720541, 11.10.55

Способ произ-ва β-нафтиламидов ароматич. карбоновых к-т р-цией ароматич. карбоновых к-т с β-нафтиламином в присутствии инертного органич. р-рителя и кислого коденсирующего агента усовершенствован тем, что процесс ведут до тех пор, пока наблюдается р-ция, после чего реакционную массу подщелачивают водн. р-ром щелочи и добавляют ангидрид или хлорангидрид исходной ароматич. карбоновой к-ты для использования непрореагировавшего β-нафтиламина.
И. Ш.

62802 П. Способ гидрирования антрахинонов. Вильямс, Ле-Февр (Sätt att hydrera antrakinoner. Williams J. A., Le Feuvre C. W.), [Laporte Chemicals Ltd]. Швед. пат. 150474, 28.06.55

Способ произ-ва антрахингидронов или антрагидрохинонов из антрахинонов заключается в том, что р-р антрахинона в органич. р-рителе гидрируют в спец. аппарате, представляющем собой широкую трубу, закрытую снизу, в которую помещены одна или несколько трубок, расположенных параллельно наружной трубе. Вместе с р-ром антрахинона вводят катализатор гидрирования в тонкораздробленном виде; катализатор поддерживают в виде суспензии в р-рителе барботажем H_2 во внутреннюю трубку (или трубки) при помощи распределительного устройства, находящегося в дне аппарата. Непоглощенный H_2 отводят через отверстие в верхней части аппарата. Гидрируемый р-р циркулирует вверх во внутренней трубке (или трубках) и вниз в пространстве между внутренними трубками и наружной трубкой. Приведена схема аппарата.
Б. Ф.

62803 П. Каталитическое восстановление антрахинонов с получением H_2O_2. Ле-Фёвр, Морган, Вильямс (Catalytic reduction manufacture of catalysts. LeFeuvre G. W., Morgan C. A. Williams J. A) [Laporte Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 718305, 718306, 718307, 10.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i752—i753 (англ.)]

10%-ный р-р 2-этилантрахинона в смеси 1 : 1 C_6H_6 и метилциклогексанолацетата восстанавливают H_2 в присутствии восстановленного H_2 катализатора (гидроокись или основной карбонат Pd на Al_2O_3) с размером частиц от 0,0254 до 27,94 *мм*. При самоокислении р-ра образуется H_2O_2 с хорошим выходом и регенерируется антрахинон. Описана аппаратура процесса.
Ю. Г.

62804 П. Новые производные антрахинона (Nouveaux dérivés de l'anthraquinone) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1068386, 24.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 963 (франц.)]

Вещества, получаемые при р-ции гликолей общей ф-лы $H(OCH_2CH_2)_n$ OH, где n=1,2, или 3, с антрахинон-2 карбоновыми к-тами или их галоидангидридами, имеющими в положении 1 — галоген, амино-,алкиламино- или нитрогруппу, а в положении 2 — H, галоген, гидроксил, ациламино-, ариламино- или нитро группу. В тех случаях, когда эти заместители — NO_2 или галоген, в продукте р-ции по известным методам превращают их в амино- или алкиламиногруппу (в положении 1) или в ациламино-, ариламиногруппу (в положении 2).
Л. Б.

62805 П. Способ получения (β-тетрагидрофлуорантоил)-пропионовой кислоты. Фанчер (Beta-tetrahydrofluoranthoyl-propionic acid and process of preparing. Fancher Otis E.) [Miles Lab, Inc]. Канад. пат. 509985, 08.02.55

Тетрагидрофлуорантен вводят в р-цию с янтарным ангидридом в присутствии $AlCl_3$.
В. К.

62806 П. Получение 1-амино-2-бром-4-оксиантрахинона. Симор, Салвин, Эдуардс (Production of 1-amino-2-brom-4-hydroxyanthraquinone. Seymour George W., Salvin Victor S., Edward Walter R.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 509368, 18.01.55

Гидролиз 1-амино-2,4-дибромантрахинона(**I**) до 1-амино-2-бром-4-оксиантрахинона проводят нагреванием при 150—155° в течение 1—3 час. (2 часа) р-ра **I** в 1,5—6-кратном кол-ве конц. H_2SO_4, к которому прибавлено 18—70% (32%) H_3BO_3, считая на кол-во **I**. Реакционную массу выливают в воду, фильтруют при 60—70°, пасту с фильтрпресса суспендируют в воде, фильтруют при$\sim$80° и промывают до нейтр. р-ции разб. (2%-ным) р-ром соды.
В. У.

62807 П. Способ получения 2,3,5-триалкокситетрагидрофуранов. Штолль, Юккер, Линденман (Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trialkoxytetrahydrofuranen. Stoll Arthur, Jucker Ernst, Lindenmann Dolf) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 936929, 22.12.55

2,3,5-триалкокситетрагидрофураны получают, обрабатывая р-р фурана в спирте ф-лы ROH (где R означает алкил с 1—3 атомами С), в отсутствие в-в, связывающих галоидоводород и при низкой т-ре, Cl_2 или Br_2. К р-ру 110 *мл* фурана в 500 *мл* CH_3OH при т-ре от —20 до 2° и перемешивании вибромешалкой прибавляют по каплям р-р 42 *мл* Br_2 в 600 *мл* абс. CH_3OH. Реакционную массу выливают в 2500 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$, экстрагируют несколько раз эфиром (всего 2000 *мл*), объединенные эфирные экстракты встряхивают с 250 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3, сушат над K_2CO_3 и эфир отгоняют. Остаток фракционируют в вакууме на колонке. Многократной перегонкой выделяют 2,3,5-триметокситетрагидрофуран с т. кип. 72—80°/14 *мм*. Аналогично получают 2,3,5-триэтокситетрагидрофуран, т. кип. 90—98°/15 *мм*. Продукты могут применяться в качестве р-рителей для проведения р-ции Гриньяра при высокой т-ре и как полупродукты. В. К.

62808 П. 2,8-дисульфокислота 3,7-диаминодибензтиофендиоксида. Сянь Мо-тан (2,8-disulphonic acid of 3,7-diaminodibenzothiophene dioxide. Sien Moe Thang) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 702953, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 727 (англ.)]

Сульфируют бензидин или 3,7-диаминодибензтиофендиоксид и продукт р-ции нагревают при 80—140° в присутствии 8—101%-ной H_2SO_4 до тех пор, пока содержание соответствующей 2,8-дисульфокислоты не станет значительным. Р-цию можно проводить в присутствии триалкиламина, взятого в избытке по сравнению с кол-вом, требующимся для связывания 2,8-дисульфокислоты и других сульфокислот 3,7-диаминодибензтиофендиоксида, напр. изомеров 2,8-дисульфокислоты или полисульфоновых к-т. 84,6 ч. тонкоизмельченного сульфата бензидина прибавляют к 667 ч. 25%-ного олеума при т-ре ⩽65°, затем смесь нагревают 3 часа при 67°, получают 3,7-диаминодибензтиофендиоксид. К смеси прибавляют 22,5 ч. 85%-ной H_2SO_4 и быстро нагревают до 140°, выдерживают массу при этой т-ре 2,5 часа; получают смесь продуктов, содержащую главным образом 2,8-дисульфокислоту; смесь охлаждают до 80°. Прибавляют 110 ч. измельченного льда (при этом конц-ия H_2SO_4 снижается до 85%), перемешивают массу 2 часа при 122° и прибавляют 3000 ч. воды. 3,7-диаминодибензтиофендиоксид-2,8 дисульфокислоту выделяют в виде ее кислой соли с триэтиламином. Применение последней стадии увеличивает выход желаемой дисульфокислоты на 28%. Приведен ряд других примеров. Б. Ф.

62809 П. Способ получения производных этиленимина. Фирлинг (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Äthylenimins. Vierling Karl) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935545, 24.11.55

Производные этиленимина (I) получают р-цией I со способными к энолизации α- или β-дикарбонильными соединениями или α, β-ненасыщ. кетонами. Смесь 90 ч. ацетоуксусного эфира, 30 ч. воды и 28 ч. I оставляют на 10—15 час. при т-ре ∼20°, разделяют слои и масляный слой перегоняют; получают 25 ч. этилового эфира *бис*-(этиленимино)-масляной к-ты, т. кип. 120—122°/2 *мм*; при аналогичной обработке смеси 130 ч. ацетоуксусного эфира и 45 ч. I без прибавления воды выход увеличивается до 55 ч. К 100 ч. ацетилацетона приливают при ∼50° и размешивании 43 ч. I, смесь оставляют на несколько часов при 20°, перегонкой выделяют 60 ч. *бис*- (этиленимино)-пропилметилкетона, т. кип. 107°/2 *мм*. К 22 ч. гександиона -2,3 постепенно при т-ре ⩽30° прибавляют 34 ч. I, получают 20 ч. *бис*-(этиленимино)-этилпропилкетона, т. кип. 92—95°/4 *мм*. 20 ч. окиси мезитила постепенно смешивают с 17 ч. I, получают ненасыщ. основание, перегоняющееся с разложением и легко полимеризующееся. Получаемые в-ва пригодны в качестве промежуточных продуктов для пластич. масс, текстильных вспомогательных в-в и фармацевтич. препаратов. В. У.

62810 П. Способ получения 1,4-дифенил-3,5-дикетопиразолидина. Крафт (Förfarande för framställning av 1,4-difenyl-3,5-diketopyrazolidin. Kraft H.) [Knoll. Akt.-Ges Chemische Fabriken.], Швед. пат. 150587, 05.07.55

Вещества общей ф-лы $C_6H_5C(R'')CON(R')N(C_6H_5)CO$, где R—Н, алкил, арил или аралкил; R''—Н, алкил или аралкил, а также их соли с органич. или минер. основаниями, получают взаимодействием фенилмалоновой к-ты, ее диалкильных эфиров, эфироамидов или дигалоидангидридов с фенилгидразином или его β-алкилзамещ. производным и в случае надобности полученный 1,4-дифенил-3,5-дикетопиразолидин обрабатывают галоидалкилами или галоидаралкилами в присутствии щел. вещества. Б. Ф.

62811 П. Разделение алкилпиридинов и алкенилпиридинов. Хаскелл (Separation of alkenylpyridines from alkylpyridines. Haskell Donald M.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2716120, 23.08.55

Разделение смеси алкилпиридинов, содержащих по крайней мере 1 алкил, имеющий ⩾2 атомов С, а в сумме имеющих в боковых цепях ⩽10 атомов С, и алкенилпиридинов с двойной связью, находящейся в α-положении к ядру, содержащих по крайней мере 1 алкенил, имеющий ⩾2 атомов С, а в сумме имеющих в боковых цепях ⩽10 атомов С, производится обработкой смеси избытком разб. к-ты (pH 7—2) и выделением алкилпиридинов из водн. слоя, а алкенилпиридинов из органич. слоя. Приведена технологич. схема разделения смеси метилэтилпиридина с метилвинилпиридином. Л. Г.

62812 П. Производство кетонов, обладающих основными свойствами (Manufacture of basic ketones) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 719237, 1.12.54

Кетоны общей ф-лы $R^4R^5C(COR^6)CH_2CHR^3NR'R^2$ (R' и R^2 — алкилы, имеющие <6 атомов С, или, если они соединены друг с другом, то представляют собой 4- или 5-членный 2-валентный радикал; R^3 — Н или алкил, включающий <6 атомов С; R^4 — остаток пиридина, тиазола или пиримидина, С-атом кольца которого непосредственно связан с центральным четвертичным атомом С; R^5—фенил, оксифенил, алкоксифенил; R^6 — алкил, имеющий <6 атомов С) получают р-цией алкилмагнийгалогенида с эфиром карбоновой к-ты ф-лы $R^4R^5C(COOR^7)CH_2CHR^3NR'R^2$. Последний (синтезирован в виде свободного основания действием соответствующего алкилгалогенида, несущего заместитель основного характера, на $R^4R^5CHCOOR^7$, где R^7 — алкил, причем лучший выход эфира получают, если R^7 — разветвленный алкил) может быть превращен в соль. Получены соли кетонов оснований с H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, CH_3COOH, C_2H_5COOH, C_6H_5COOH, $C_2H_5SO_3H$ и для целей идентификации, с янтарной и малеиновой к-тами. Из этилового эфира (ЭЭ) фенилпиридил-(2)-уксусной к-ты и N-β-хлорэтилпирролидина в присутствии $NaNH_2$ синтезируют ЭЭ α-фенил-α-пиридил-(2)-γ-N-пирролидинмасляной к-ты, р-цией которого с C_2H_5MgBr получают 1-N-пирролидин-3-фенил-3-пиридил-(2)-гексанон. Аналогично получены: 1-диметиламино-3-фенил-3-пиридил-(2')-гексанон-4 из ЭЭ α-фенил-α-пиридил-(2)-γ-диметиламиномасляной к-ты; 1-N-морфолин-3-фенил-3-пиридил-(2')-гексанон-4 из ЭЭ или изопропилового эфира α-фенил-α-пиридил-(2)-γ-N-морфолинилмасляной к-ты; 1-диметиламино-3-фенил-3-пиридил-(4')-гексанон-4 из ЭЭ фенилпиридил-(4)-уксусной к-ты; 1-диметиламино-3 фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-4 из ЭЭ α-фенил-α-тиазолил-(2)-

γ-диметиламиномасляной к-ты; 1-N-пирролидин-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-4 из метилового эфира (МЭ) α-фенил-α-тиазолил-(2)-γ-N-пирролидинмасляной к-ты; 1-N-пиперидин-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-(4) из МЭ α-фенил-α-тиазолил-(2)-γ-N-пиперидинмасляной к-ты; 1-N-морфолинил-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-4 из МЭ α-фенил-α-тиазолил-(2)-γ-N-морфолинилмасляной к-ты; 1-диэтиламино-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-4 из ЭЭ α-фенил-α-тиазолил-(2)-γ-диэтиламиномасляной к-ты; 1-диметиламино-3-фенил-3-пиримидил-(2')-гексанон-4 из ЭЭ α-фенил-α-пиримидил-(2)-масляной к-ты. Из смеси ЭЭ α-фенил-α-пиридил-(2)-γ-диметиламиномасляной к-ты и α-фенил-α-пиридил-(2)-β-метил-γ-диметиламиномасляной к-ты получают смесь 2-диметиламино-4-фенил-4-пиридил-(2')-гептанона-5 и 1-диметиламино-2-метил-3-фенил-3-пиридил-(2')-гексанона-4, которые разделяют фракционной кристаллизацией их солей с малеиновой к-той. Из МЭ α-(3'-метоксифенил)-α-тиазолил-(2')-γ-диметиламиномасляной к-ты получают 1-диметиламино-3-(3'-метоксифенил)-3-тиазолил-(2')-гексанон-4, который кипячением с HBr превращают в соответствующее 3'-оксифенильное производное. Большинство продуктов было превращено в их соли с малеиновой и янтарной кислотами. И. Ш.

62813 П. Способ выделения пиридинкарбоновых кислот из их бисульфатов. М а р т и н (Process for recovering pyridine carboxylic acids from pyridine carboxylic acid bisulfates M a r t i n A n d r e w J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2723271, 8.11.55

Твердый, кристаллич. бисульфат пиридинмонокарбоновой к-ты обрабатывают в практически безводн.среде безводн. NH_3 в присутствии низшего одноатомного насыщ. алифатич. спирта, содержащего 1—6 атомов С. Образовавшийся $(NH_4)_2SO_4$ отделяют от р-ра при т-ре, достаточно высокой для того, чтобы вся пиридинкарбоновая к-та была растворена во взятом спирте. В. К.

62814 П. Способ получения 2,6-диметилпиридин-3-карбоновой кислоты. Б ё д е к к е р, Ф о л ь к (Verfahren zur Herstellung von 2,6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3). B o e d e c k e r F r i e d r i c h, V o l k H a n s) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 936448, 15.12.55

Способ получения 2,6-диметилпиридин-3-карбоновой к-ты (I) взаимодействием диметилацеталя формилацетона с эквимолекулярным кол-вом ацетоуксусного эфира и NH_3; образовавшийся сложный эфир I гидролизуют обычным образом. Смесь 25 *г* диметилацеталя формилацетона, 52 *г* ацетоуксусного эфира и 40 *мл* 25%-ного водн. NH_3 нагревают с обратным холодильником при 100°. При длительном нагревании гомог. р-ра образуются два слоя. Реакционную массу разбавляют водой и экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют и фракцию с т. кип. 150°/14 *мм* кратковременно нагревают с 100 *г* 20%-ной H_2SO_4 на водяной бане. После охлаждения промывают эфиром, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняют. Этиловый эфир I имеет т. кип. 116—118°/13 *мм*; выход 40,2 *г*. Омылением этилового эфира I спирт. щелочью и подкислением получают свободную I с т. пл. 166—169°, которая хорошо растворима в воде и может быть перекристаллизована из спирта; I можно перегонять без заметного разложения при нормальном давлении. I и ее производные являются полупродуктами для лекарственных веществ. В. К.

62815 П. Способ выделения триптофана из его растворов, содержащих другие аминокислоты. М о р р и с (Method for the preparation or removal of tryptophane and other substances from their solutions. M o r r i s D a n i e l L u z o n) [Food Chemical and Research Lab., Inc.]. Пат. США 2700672, 25.01.55

Растворы, содержащие триптофан (I) и другие аминокислоты, доводят до pH 10, а затем обрабатывают сильноосновной анионообменной смолой, предварительно обработанной р-ром, содержащим избыток OH-ионов. При этом I адсорбируется смолой, в то время как другие аминокислоты остаются в р-ре. I отмывают от смолы и выделяют кристаллизацией. Б. К.

62816 П. Способ выделения карбазола из его смесей с многоядерными ароматическими углеводородами. Б ё н т е (Verfahren zur Abtrennung von Carbazol aus Gemischen mit mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. B o e n t e L e o) [Badische Anilin-Soda-Fabrik A.—G.]. Пат. ФРГ 937230, 29.12.55

Указанную смесь обрабатывают пирролидоном (I) или лучше N-замещ. пирролидонами при обычной или повышенной т-ре. Твердые ароматич. углеводороды отделяют при т-ре выше т-ры плавления молекулярного соединения I с карбазолом (II), из которого II осаждают водой или органич. жидкостью, содержащей одну или несколько полярных групп. К смеси 167 ч. II и 178 ч. антрацена прибавляют 198 ч. N-метилпирролидона-2 при легком подогревании, при этом образуется кристаллич. масса. Нагревают смесь при хорошем перемешивании и т-ре 45° до тех пор, пока не расплавится молекулярное соединение I и II с т. заст. 41°. Плав отсасывают при 45° от антрацена и промывают последний небольшим кол-вом N-метилпирролидона. К фильтрату прибавляют двойное кол-во воды и отсасывают выпавший II. Получают 160 ч. 98%-ного II. Фильтрат освобождают от воды перегонкой и регенерируют N-метилпирролидон. В. К.

62817 П. Способ получения производных 6-алкокситропинонов. Ш т о л л ь, Ю к к е р, Л и н д е н м а н (Förfarande för framställning av 6-alkoxi-tropinonderivat. S t o l l A., J u c k e r E., L i n d e n m a n n A.) [Sandoz Akt.-Ges.]. Швед. пат. 151741, 4.10.55

Способ получения в-в общей ф-лы (I)

$$\begin{array}{ccccc} R'OCH & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ | & & NR'' & & C{=}O \\ | & & | & & | \\ CH_2 & - & CH & - & CH_2 \end{array} \qquad \text{I}$$

где R' — CH_3, C_2H_5 или C_3H_7; R'' — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, CH_2CH_2OH, $CH(CH_2OH)C_2H_5$ или $CH(CH_2OH)CH_3$, заключается в том, что диальдегид O-алкил-яблочной к-ты, где алкил может быть CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7 или *изо*-C_3H_7, конденсируют с амином H_2NR'' и ацетондикарбоновой кислотой. Б. Ф.

62818 П. Основные диоксоланы. Б л и к (Basic dioxolanes. B l i c k e F r e d e r i c k F.) [Regents of the University of Michigan]. Канад. пат. 513518, 7.06.55

Диоксоланы ф-лы $RR'\overline{COCH_2CH(CH_2X)O}$ (R — C_6H_5; R' — C_6H_5, циклогексил, тиенил, пиридил; соединенные вместе R и R' могут представлять собой дифенилен; X — первичная или вторичная низшая алкиламиногруппа, первичная или вторичная циклогексиламиногруппа, вторичная аминогруппа, имеющая заместителями низший алкил и циклогексил, циклич. иминорадикал, напр. пирролидил, пирролил, пирразолидил, пиперидил, морфолинил) получают аминированием соответствующих 2,2-дизамещ. 4-галоидметил-1,3-диоксоланов. Этим методом синтезированы 2,2-дифенил-4-диэтиламинометил-1,3-диоксолан и 2,2-дифенил-4-диметиламинометил-1,3 диоксолан. И. Ш.

62819 П. Производство гидразинофталазинов (Manufacture of hydrazinophthalazines) [Ciba, Ltd]. Англ. пат. 719183, 24.11.54

1-Гидразинофталазины получают р-цией гидразина с производным бензойной к-ты, карбоксил которой пре-

вращен в функциональную группу, содержащую N (нитрильную, тиоамидную, амидинную, иминоэфирную), и которая содержит в орто-положении альдегидную группу или функциональное производное этой группы (т. е. исходное соединение может быть ацеталем, тиоацеталем, дигалогенидом, диацильным производным). Бензольное кольцо может нести алкильные заместители, свободную или замещ. OH-группу, NH_2, галоид. Указанным методом из *о*-(диацетоксиметил)-бензонитрила получают 1-гидразинофталазин; в качестве побочного продукта образуется фталазон. И. Ш.

62820 П. Производство -*бис*(оксиарил)-замещенных соединений. Д а н н е н б е р г (Production of *bis*-(hydroxyaryl) substituted compounds. D a n n e n b e r g H a n s) [Shell Development Co.]. Пат. США 2713072, 12.07.55

Указанные в-ва получают обработкой гидроперекиси аралкила сильной неорганич. к-той в присутствии способного к ионизации S-содержащего соединения ф-лы RSR′ (R и R′ — H, алифатич., циклоалифатич., ароматич. или гетероциклич. радикалы) и последующим выделением продукта из реакционной смеси. И. Ш.

62821 П. 5-монофторалкилбарбитуровые кислоты. Х ь ю б е р, Б р у с (5-monofluoroalkyl barbituric acids. H u b e r R i c h a r d d e V., B r u c e W i l l i a m F.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2721201, 18.10.55

Фторсодержащие производные барбитуровой к-ты ф-лы NHCOC(R) (R′) CONHCO (R — низш. алкил или аллил, R′-монофторзамещ. алкил с 3—7 атомами C, в котором F находится у атома C, связанного с вторым атомом C) получают р-цией эфира малоновой к-ты, имеющей монофторалкильный заместитель, с мочевиной в безводн. спирте в присутствии щел. конденсирующего средства. И. Ш.

62822. П. Способ получения производных циануровой кислоты. Ш м и д т (Verfahren zur Herstellung von Cyanursäureabkömmlingen. S c h m i d t H e l m u t) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 924241, 28.02.55

Циануровую к-ту обрабатывают формальдегидом (I) при повышенной т-ре (80—90°). На 1 моль циануровой к-ты лучше брать 3 моля I, однако можно применять избыточное или недостаточное кол-во I. 125 *г* циануровой к-ты суспендируют в 300 *г* 30%-ного (по весу) р-ра I, прибавляют при перемешивании 5 *л* воды и нагревают при 95°. При этой т-ре р-ция заканчивается через 2 часа. Реакционную массу упаривают при 40° и давл. 12 *мм* рт. ст.; остается твердая белая масса. Продукт пригоден для приготовления клеящих в-в (напр., для фанеры) и пластмасс (напр., вместе с другими искусств. смолами). Продукт растворим в органич. р-рителях, напр. сложных эфирах или кетонах, и может применяться в виде растворов. В. К.

62823 П. Флуоресцирующие вещества. Р о т ш е ф е р, П л у (Fluorescent agents. R o t t s c h a e f e r B e r n a r d W., P l u e A r n o l d F.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2703801, 8.03.55

Соединения, имеющие в форме свободных к-т ф-лу I (R — фенил, анизил или толил), обладают флуоресценцией. В. У.

62824 П. Способ получения производных фентиазина. Ш а р п а н т ь е (Förfarande för framställning av fentiazinederivat. C h a r p e n t i e r P.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Швед. пат. 151739 4.10.55

Для получения указанных соединений, содержащих при N-атоме ядра группу CH_2 $CH(CH_3)$ $N(X)R'R''R'''$, в-ва общей ф-лы R‴ X, где R‴ — алкил или аралкил, X — Cl, OSO_3CH_3 или $OSO_3C_2H_5$, вводят в р-цию с указанным соединением, содержащим при N группу $CH_2CH(CH_3)NR'R''$ (R′ и R″ — одинаковы и могут быть метильными или этильными группами или вместе с атомом N могут входить в пиперидиновое или морфолиновое ядро). Фентиазиновое ядро в положении 3 может содержать метоксильную группу. Б. Ф.

62825 П. Печь для синтеза при каталитическом гидрировании CO. Я м м, Н и д е р х е й т м а н (Synthese ofen für katalytische Kohlenoxydhydrierung. J a m m W i l h e l m, N i e d e r h e i t m a n n W i l h e l m) [Westdeutsche Mannesmannröhren Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 910053, 29.04. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8259—8260 (нем.)]

Каталитическое гидрирование CO проводят пропусканием газов синтеза через суспензию катализатора в жидкой среде, напр., масле. Для достижения хорошей циркуляции газов при тонком распределении их и хорошей теплопередаче между катализатором и охлаждающим агентом, а также для достижения хорошего постоянства т-ры, печь оборудуют несколькими, расположенными друг над другом, вертикальными пучками охлаждающих труб с самостоятельным подводом и отводом от них охлаждающего агента. Трубы могут быть собраны в группы, образующие два расположенные друг над другом слоя. Газ синтеза вводят под каждый пучок охлаждающих труб через распылитель. Движение газов вверх печи внутри отдельных слоев подвижной суспензии катализатора проходит в опускных трубах, которые могут также образовывать цилиндрич. сегменты между пучками охлаждающих труб и рубашкой печи. Приведены схема и описание аппаратуры. В. У.

62826 П. Устройство для выделения углеводородов из отработанного псевдоожиженного катализатора. К е л л и (Means for displacing hydrocarbon vapors from a fluidized spent catalyst. K e l l e y C a r l S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2697881, 28.12.54

Аппарат для отделения углеводородов от использованного псевдоожиженного катализатора конверсии углеводородов состоит из десорбционной камеры (К), имеющей с одной стороны бóльшую глубину, чем с другой; бункера катализатора, расположенного в верхней части К со стороны меньшей глубины ее, из которого катализатор свободно падает в К, сталкиваясь с потоком отдувочного газа; разгрузочной шахты, расположенной в дне глубокой части К и трубопровода для вывода паров углеводородов, укрепленного в глубокой части К у верхней крышки. Дана схема аппарата, на которой показан ввод газа в бункер и шахту для предотвращения зависания катализатора. Ю. Г.

62827 П. Способ регенерации катализатора, состоящего из окислов никеля и алюминия. Н и к о л а и, М ю н ц и н г (Verfahren zum Regenerieren von Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren. N i c o l a i M a n f r e d, M ü n z i n g E r n s t). Пат. ГДР 9536, 7.04.55

Отработанный катализатор (К) в размолотом состоянии смешивают с водн. р-ром нитрата щел. металла в кол-ве, достаточном для окисления S и органич. в-в, кол-во воды берут такое, чтобы масса после обжига не спекалась и легко распадалась. Пропуская воздух или содержащие O_2 дымовые газы, нагревают до 450°. Окисленную массу охлаждают, размешивают в воде, промывают, растворяют в HNO_3 и известным способом получают новый К. 150 *кг* Ni — Al-окисного К, содержащего 1,5% S, размалывают и смешивают с р-ром 24 *кг* $NaNO_3$ в 60 *л* воды. Густую массу медленно нагревают до 450°, пропуская горячие газы, содержащие O_2.

Охлаждают и размешивают в 1 $м^3$ воды. Через 1 час суспензию отфильтровывают на фильтрпрессе и промывают до отсутствия иона SO_4^{2-}. Затем влажный осадок растворяют в HNO_3 и известным способом получают новый К, практически не содержащий S и органич. в-в. Преимущество этого метода состоит еще в том, что для регенерации К употребляют только такие в-ва, которые применяются для его получения, что исключает возможность отравления регенерированного К из-за недостаточного удаления вспомогательных в-в, напр., хлора. В. К.

См. также: 60754, 62012, 62040, 62054, 62536, 62537, 62660, 63458

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

62828. Исследование бензимидазолов. Сообщение VI. Азокрасители. Монтанари (Ricerche sui benzimidazoli. Nota VI. Coloranti azoici. Montanari Fernando), Garz. chim. ital., 1955, **85**, № 7—8, 981—988 (итал.)

В продолжение предыдущих работ (см. сообщ. III, IV и V РЖХим, 1955, 45919, 45920, 45921) приведены данные по красящим свойствам и прочности окрасок полученных ранее 4-арилазо- (I), 5-арилазо- (II), 2-фенил-5-арилазо- (III), 2-(*п*-арилазофенил)- (IV) и 1-(*п*-арилазофенил)-бензимидазолов (V) (арил-$C_6H_4N(CH_3)_2$, $C_6H_4N(C_2H_5)_2$ $C_{10}H_6NH_2$-α и $C_{10}H_6NH_2$-β). Водн. дисперсии I—V окрашивают найлон и ацетатный шелк в желтый, оранжевый или красный цвета. Светопрочность окраски найлона высока, в особенности для арил-$C_6H_4N(CH_3)_2$ или $C_6H_4N(C_2H_5)_2$; светопрочность окраски ацетатного шелка несколько ниже. Прочность окрасок I—V к стирке в мягких условиях (5‰-мыльный р-р, 40°, 30 мин.) средняя; прочность окрасок к стирке в более жестких условиях (5‰-ный мыльный р-р, 2‰-сода, 60°, 30 мин.) низкая. Прочность окрасок к поту довольно низкая в случае I и II и высокая в случае III—V. Замещение водорода иминной группы во II на циклогексил резко повышает прочность окрасок к стирке и поту; замена именного водорода во II на метил почти не влияет на прочность окраски. II обладают более высокой светопрочностью, чем азокрасители ряда α- и β-нафтиламина. 0,01 моля 1-метил-5-нитробензимидазола восстанавливают 0,03 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 7 *мл* конц. HCl при 70—80 ° в течение ~1 часа, выделяют 1-метил-5-аминобензимидазол, т. пл. 158—159° (из бзл.), из которого диазотированием и сочетанием с соответствующими аминами в ранее описанных условиях (см. сообщ. V) получают 1-метил-5-(*п*-N,N-диметиламинофенилазо)-бензимидазол, т. пл. 235—236° (из толуола), желто-оранжевые иглы, и 1-метил-5-(*п*-N,N-диэтиламинофенилазо)-бензимидазол, т. пл. 163° (из бзл). 0,7 *г* 2-амино-4-нитро-N-циклогексиланилина кипятят 3 час. с 10 *мл* 98%-ной HCOOH, выпаривают в вакууме, остаток подщелачивают разб. NaOH, фильтруют, получают 1-циклогексил-5-нитробензимидазол, т. пл. 145—146° (из лигр.), который восстанавливают, как описано выше, до 1-циклогексил-5-аминобензимидазола, т. пл. 167—168° (из бзл.). Последний р-цией диазотирования и азосочетания превращен в 1-циклогексил-5-(*п*-N,N-диметиламинофенилазо)-бензимидазол, т. пл.198—199° (из бзл.). 1-циклогексил-5-(*п*-N,N-диэтиламинофенилазо)-бензимидазол, т. пл. 167° (из сп.), 1-циклогексил-5-(α-аминонафтилазо)-бензимидазол, т. пл. 184—185° (из толуола), 1-циклогексил-5-(β-аминонафтилазо)-бензимидазол, т. пл. 218—219 ° (из бзл.). Л. А.

62829. Химия эфиров лейкосоединений кубовых красителей. I. Эйнсуэрт, Джонсон (The chemistry of esters of leuco vat dyes. I. Ainsworth S., Johnson A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 10, 592—604 (англ.)

Изучено окисление ди-(сернокислых эфиров) лейкосоединений антрахинон-2-сульфокислоты и индиго-5,7,5′,7′-тетрасульфокислоты при помощи H_2O_2 в кислой среде. Установлено, что окисление эфира проходит главным образом по 1-валентной схеме с отщеплением одной группы сернокислого эфира, приводящим к образованию довольно устойчивого производного полухинона. Вкратце изучено и окисление окислами азота, при этом установлено большое значение присутствия O_2. Показано, что эфиры реагируют различным образом в зависимости от природы окисляющего агента. В. У.

62830 П. Способ получения азокрасителей. Шмид, Мозер (Verfahren zur Herstellung von neuen Azofarbstoffen. Schmid Max, Moser Eduard) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 870309, 12.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 222 (нем.)]

2 моля 1,3,5-тригалоидтриазина (галоидного циануpa) конденсируют, с одной стороны, с 1 молем 4,4′-диаминостильбен 2,2′-дисульфокислоты, с другой стороны, с 4 молями аминоазокрасителями, из которых по крайней мере 3 соответствуют общей ф-ле R—R′—N=N — R″ (R — амино-или *м*-или *п*-аминобензоиламиногруппа; R′ — бензольный остаток, содержащий R и азогруппу в параположении друг к другу; R″ — остаток *о*-оксибензойной к-ты), и в результате получают полиазокраситель общей ф-лы (I), где X — остаток вышеуказанного аминоазокрасителя. В качестве тригалоидтриазина применяют хлористый или бромистый цианур. Приведены полиазокрасители из следующих составляющих (указаны составляющие, окраска на хлопке до и после обработки Cu-отдающими средствами): а) из 4 молей 4-амино-4′-окси-5′-метилазобензол-3′-карбоновой к-ты, чистый зеленовато-желтый цвет, красновато-желтый; б) из 4 молей 4-амино-3-метил-6-метокси-4′-оксиазобензол-3′-карбоновой к-ты, чистожелтый, чуть красноватый; в) из 3 молей 4-амино-4′-оксиазобензол 3′-карбоновой к-ты (II) и 1 моля 4-(4″-аминобензоиламино)-2-метил-5-метокси-4′-оксиазобензол-3′-карбокси-5′-сульфокислоты (III), зеленовато-желтый, красновато-желтый; г) из 2 молей II и 2 молей III, зеленовато-желтый, несколько краснее; д) из 3 молей II и 1 моля (5-аминобензойная к-та)-(2-азо-4)-(3-метилпиразолон-5), желто-оранжевый, красновато-желтый; е) из 3 молей II и 1 моля (5-аминобензойная к-та)-(2-азо-1)-(2-окси-3-нафтойная к-та), фиолетовый, красно-коричневый; ж) из 3 молей II и 1 моля 4-аминоазобензол-4′-сульфокислоты, зеленовато-желтый, несколько краснее. В. У.

62831 П. Способ получения не растворимых в воде азокрасителей. Лангбейн (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen. Langbein Gerhard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 906003, 8.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1612 (нем.)]

Не растворимые в воде азокрасители получают сочетанием ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты (I = к-та), общей ф-лы (II), (R— арил, не содержащий водорастворяющих групп; R′ — H или заместитель, не являющийся водорастворяющей группой), полученных конденсацией I с аминоазокрасителями пиразолонового ряда, с диазосоединениями, не содержащими водорастворяющих групп, или самосочетанием со своей диазогруппой или на грунтованном материале. II из I + 1-(3′-аминофенил)-3-метил-4-(2″-метокси-5″-хлорбензолазо)-пиразолон-5 в разб. CH_3COOH сочетают с диазотированным *п*-нитроанилином—алый. I+1-(3′-аминофенил)-3-

метил-4-(2″-метил-4″-хлорбензолазо)-пиразолон-5 в присутствии ализаринового масла сочетают с диазотированным 4-(2′-4′-диметокси-5′-нитробензолазо)-2-этокси-1-нафтиламином — зеленый. Азокрасители особенно пригодны для получения окрасок на волокне и печати по холодному способу; они дают алые, коринф, серосиние, коричневые зеленые, оливково-зеленые, оранжевые, красные, фиолетово-серые, черные и сине-зеленые тона, частично с очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. В. У.

62832 П. Способ получения не растворимых в воде азокрасителей. Лангбейн (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen. Langbein Gerhard) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 921532, 20.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6627 (нем.)]

Диазосоединения аминоазокрасителей общей ф-лы (I) (R—арил, гидроарил, аралкил или гетероциклич. остаток; R′— алкил или арил; R″— алкил) сочетают с ариламидами β-кетокарбоновых к-т как таковыми или на волокне, причем указанные составляющие не должны содержать групп, сообщающих растворимость. Азосоединение из 2,5-диметокси-4-нитроанилина и 1-ацетоацетиламино-3-метоксибензола восстанавливают, диазотируют и сочетают с анилидом ацетоуксусной к-ты; полученный красный пигментный краситель обладает хорошей светопрочностью. Хлопчатобумажную ткань плюсуют 1-ацетоацетиламино-2,5-диметокси-4-хлорбензолом (II) в присутствии NaOH и сульфированного масла, сушат и печатают пастой, содержащей хлористый диазоний, полученный из анилида α-(4′-амино-2′,5′-диметоксибензолазо-1′)-ацетоуксусной к-ты и крахмально-трагантовую загустку. После сушки обработкой в содовом р-ре получают пунцовую печать с хорошей светопрочностью. 3-этоксианилид-α-(4′-амино-2′,5′-диметоксибензол-*азо*-1′)-ацетоуксусной к-ты с **II** дает желто-красную окраску на хлопковом волокне. Ю. В.

62833 П. Диазоаминопроизводные, способ их получения и применение. Птикола, Сюро (Nouveaux dérivés diazoaminés, leur procédé de préparation et leurs applications. Petitcolas Pierre, Sureau Robert) [Cie Francaise des Matieres Colorantes.]. Франц. пат. 1093008, 29.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 165—166 (франц.)]

Диазоаминопроизводные получают р-цией в некислой среде диазо- или *бис*-диазосоединений (производных анилина, толуидинов, ксилидинов и т. д.) с в-вами общей ф-лы (o-HOOC—C_6H_4—NH—$)_2$R (R—алкилен; бензольные ядра могут иметь заместители: галоид, алкил или алкоксил) или их растворимыми в воде солями (N,N′-диметилендиантраниловой к-той, N, N′-гексаметилендиантраниловой к-той). Их выделяют из реакционной среды добавлением NaOH или NaCl; после сушки они обладают хорошей устойчивостью при хранении. Полученные продукты могут быть смешаны с азосоставляющими и применены для получения нерастворимых красителей на волокне. Во многих случаях они быстро расщепляются в нейтр. среде, что является особенно благоприятным для печати. О. С.

62834 П. Не растворимые в воде красители и их применение для получения прочных окрасок и набивок (Colorants insolubles dans l'eau et leurs application á la production des teintures et d'impressions solides) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1083584, 11.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 575 (франц.)]

Не растворимые в воде красители, напр. азо-, нитро- или антрахиноновые, отличаются тем, что они содержат одну или несколько винилсульфоновых групп (— SO_2— CH = CH_2) или β-хлорэтилсульфоновые или β-оксиэтилсульфоновые группы, этерифицированные H_2SO_4 и способные превращаться в винилсульфоновые группы в красильной ванне. Большинство моноазокрасителей, содержащих винилсульфоновые группы, имеют цвет от желтого до алого. Они окрашивают ацетатные или полиамидные волокна. О. С.

62835 П. Производные β-нафтола и способ их получения (Nouveaux dérivés du β-naphtol et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1091202, 7.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 169 (франц.)]

Сочетанием галоидзамещ. 1-ациламино-7-нефтолов с диазотированными ароматич. аминами получают моноазокрасители, содержащие 1 атом галоида. Эти галоидзамещ. получают галоидированием 1-ациламино-7-нафтолов, преимущественно в органич. р-рителе (лед. CH_3COOH), хлорированных алифатич. углеводородах и т. п.). Получаемые галоидзамещ. особенно пригодны для получения металлизуемых азокрасителей. О. С.

62836 П. Способ получения металлсодержащих азокрасителей (Fremgangsmåte til fremstilling av metallholdige azo-fargestoffer) [Ciba Soc. An.]. Норв. пат. 84489, 1.11.54

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой Co- или, преимущественно, Cr-отдающими средствами моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных и сульфогрупп и отвечающих общей ф-ле (I)(R — сульфамидная группа; R′ — H или заместитель, не способный к образованию соли; R²— H или Cl). Обработку проводят так, чтобы в получаемом комплексе содержалось меньше 1 атома Cr или Co на 1 молекулу **I** (преимущественное соотношение 1 : 2). В частности, приведены **I**, у которых R′— H или Cl в пара-положении к оксигруппе; R — $SO_2NHC_nH_{2n-1}$; R²— H или Cl; n = 1—7). Комплексообразование проводят в щел. среде; в качестве Cr-отдающего средства применяют Cr-содержащие ароматич. орто-оксикарбоновые к-ты, напр. хромсалициловую к-ту. Также применяют смеси красителей, из которых по крайней мере один должен соответствовать ф-ле **I**, а другой может соответствовать ф-ле (**II**), в которой R³ — бензольный остаток, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R⁴ — ацил. Аналогичные комплексы можно получить и смешением комплекса металлсодержащего **I** или **II** (молекулярное отношение металла к красителю 1 : 1) с не содержащим комплесообразующего металла **I** или **II**. Получаемые комплексы окрашивают шерстяные и суперполиамидные волокна из слабощел., нейтр. или слабокислой ванны и дают окраски с хорошей прочностью к свету и очень хорошей к мокрым обработкам. 18,8 *г* 2-аминофенол-5-сульфамида (**III**) суспендируют с 200 ч. воды и 15 ч. 10 н. HCl и при 0—5° диазотируют 25 объемн. ч. 4 н. $NaNO_2$; диазораствор нейтрализуют содой и при 0° приливают к р-ру 21,3 *г* 5,8-дихлор-1-нафтола (**IV**) и 4 ч. NaOH, 5,3 ч. соды в 200 ч. воды и по окончании сочетания фильтруют. 20,6 ч. полученного красителя в форме пасты растворяют с 4 ч. NaOH в 500 ч. воды при 80° и прибавляют 50 ч. р-ра $CoSO_4$, содержащего 3,25% Co, через ~30 мин. размешивания при 70—80° комплексообразование заканчивается, и

полученный в результате очистного фильтрования р-р упаривают. Полученный Co-комплекс окрашивает шерсть в фиолетовый цвет. При аналогичной обработке красителя KNa-хромсалицилатом получают Cr-комплекс, окрашивающий шерсть в интенсивный синий цвет. Окраски обладают хорошими или очень хорошими прочностями к свету, мокрым обработкам, декатировке и карбонизации. Аналогично получают следующие комплексы красителей (указаны диазо- и азосоставляющие, цвет выкраски Co- и Cr-комплексов на шерсти): 4-метокси-III, IV, —, синий; 2-аминофенол-5-сульфоизопропиламид или 4-хлор-III (V), IV, фиолетовый, синий; V, 5-хлор-1-нафтол, фиолетовый, серый; 4-хлор-2-аминофенол-6-сульфамид, IV, фиолетово-серый, серый; 4-хлор-2-аминофенол-6-сульфамид, 5-хлор-1-нафтол, фиолетовый, синевато-фиолетовый. Аналогично получены следующие комплексы из смеси двух красителей (указаны исходные красители и цвет выкраски Co- и Cr-комплексов на шерсти): 41,2 ч. красителя III → IV и 36,6 ч. 4-хлор-2-аминофенол → IV, фиолетовый, интенсивный синий; V → IV и 4-хлор-2-аминофенол → IV, фиолетово-синий, фиолетовый; III → IV и 2-аминофенол-4-сульфометиламид → 1-ацетиламино-7-нафтол (VI), синий, фиолетово-серый; III → IV и 6-ацетиламино-4-нитро-2-аминофенол → VI, зеленовато-серый, фиолетовый; III → IV и 6-нитро-4-ацетиламино-2-аминофенол → VI, синий, сине-фиолетовый; III → IV и 5-нитро-2-аминофенол → VI, серовато-синий, фиолетовый. В. У.

62837 П. Кобальтсодержащие азокрасители (Cobaltiferous azo-dyestuffs [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 16.217, 23.06.55

Co-содержащие азокрасители получают обработкой Co-отдающими средствами моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных или сульфогрупп и отвечающих общей ф-ле $R^3 - R^2 - N = N - R'(OH) - SO_2NHR$ (R — арил, содержащий заместитель — $SO_2NR^4R^5$, где R^4 и R^5 — H или алкил с ⩽6 атомами C; R′ — бензольный остаток, связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе; — R^2 — R^3 есть остаток азосоставляющей, связанный с азогруппой в соседнем положении к группе R^3. Описан также способ крашения и печати этими красителями. В. У.

62838 П. Хромсодержащие моноазокрасители. Кустер, Шетти (Chromium-containing monoazo dyestuffs. Kuster Werner, Schetty Guido) [J. R. Geipy Akt. Ges.]. Пат. США. 2723263, 8.11.55

Патентуются Cr-комплексные соединения, содержащие на 1 атом Cr, находящийся в комплексной связи, 2 моля моноазокрасителя общей ф-лы (I), где (R — H, Cl, Br, или метил). В. У.

62839 П. Хромсодержащие азокрасители (Chrome-containing azo dyestuffs) [J. R. Geigy A.-G.]. Англ. пат. 706370, 31.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 6, 250—251 (англ.)]

Cr-комплексы, содержащие на 1 атом Cr по 1 молю каждого из моноазокрасителей общих ф-л (I и II) (один X — SO_2R или $SO_2NR'R^2$, другой $X - NO_2$, SO_2R или SO_2 $NR'R^2$; R — алкил; R′ и R^2 — H, алкил или оксиалкил; R^3— остаток 1-арил-3-метилпиразолона-5, сочетающийся в положении 4; R^4— ацил; могут присутствовать и другие заместители, кроме сообщающих способность растворяться в воде), окрашивают шерсть, найлон и подобные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в коричневый цвет. Напр., 1 моль красителя 2-аминофенол-4-метилсульфон → 1-(*м*-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5 и 1 моль красителя 2-аминофенол-4-метилсульфон → 1-карбометоксиамино-7-нафтол кипятят с NH_4-хромсалицилатом. Полученный продукт, растворяющийся в воде, окрашивает шерсть из нейтр. ванны в темно коричневый цвет. В. У.

62840 П. Металлсодержащие трисазокрасители, способ их получения и применения в крашении и печати (Colorants trisazoiques métallifères et leur préparation, procédé de teinture et d'impression á l'aide desdits colorants et matières teintes ou imprimées par ce procédé) [Ciba S. A.]. Франц. пат. 1093883, 10.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 999, 1001 (франц.)]

Металлсодержащие трисазокрасители общей ф-лы

$$R^5N = NR^1RR^2N = NR^3N = NR^4 - O - M - O$$

(M — атом Ni или Cu, связанный комплексной связью; R — группа — CH = CH — или простая связь; R^5 — остаток пиразолона; R′ и R^2 — фенилы, связанные с R в пара-положении к азогруппе; R^3 — фенил или нафтил, содержащие 2 азогруппы в пара-положении; R^4 — остаток нафталиновой азосоставляющей, причем остатки R^3 и R^4 связаны с группой — O — M — O — в соседнем с азогруппой положении) окрашивают шерсть, шелк и волокна целлюлозы и регенерированной целлюлозы в зеленый и серый цвета, прочные к свету и обработкам, придающим тканям несминаемость. О. С.

62841 П. Способ получения тиоиндигоидных красителей. Рёш (Verfahren zur Herstellung thioindigoider Farbstoffe. Rösch Georg) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 911063, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 223 (нем.)]

Для получения тиоиндигоидных красителей (ТИ) окисляют 9-арилокси-3-оксинафто-(1,2 b)-тиофен общей ф-лы (I) (R — алкил, арил или галоид; R′—H или галоид, по крайней мере один R′ — H) воздухом или $K_3Fe(CN)_6$, а затем конденсируют с обычными, пригодными для получения индигоидных красителей, составляющими и в некоторых случаях галоидируют. Можно также применять для конденсации реакционноспособные 2-производные I. При р-ции с р-ром изатинхлорида при 40—60° применяют следующие в-ва: 9-фенокси-9-(4′-хлорфенокси)-, 9-(4′-метилфенокси)-, и 9-(6′-хлорфенокси)-3-оксинафто-(1,2 b)-тиофен. Вместо изатина можно также применять бромизатин или 5,7-дихлоризатин. ТИ представляют собой коричневые до фиолетово-черных красители, особенно пригодные для печати. В У.

62842 П. Антрахиноновые красители для шерсти. Рандалл, Ренфру (Anthraquinone dyes for wool. Randall David I., Renfrew Edgar E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2722534, 1.11.55

Патентуются красители общей ф-лы (I) (R — H, галоид, низший алкил, низший алкоксил, оксикарбокси- или сульфогруппа; R′— H или R″; R′ — CH_2-NHC(O)R‴; R‴ — остаток алифатич. дикарбоновой к-ты, содержащий одну свободную карбоксильную группу). В. У.

62843 П. Антрахиноновые красители и способ их получения. Оглви (Anthraquinone dyestuffs and process for preparing them. Ogilvie James) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 515404, 9.08.55

Патентуются антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R — H, алкил или R′; X — H или сульфогруппа; Y и Z — H или NHR). Приведены красители общей ф-лы I (R = R′; Y и Z = H; X имеет вышеуказанные значения), получаемые нагреванием смеси из ~1 моля 1,4-диаминоантрахинона с ~2 молями 1, 2, 4, 5-тетраметил-3-бромбензола в $C_6H_5NO_2$ при 180—190° в течение ~ 5—15 час. в присутствии Cu-содержащего катализатора и реагента, связывающего выделяющуюся к-ту. Аналогично получают красители общей ф-лы I (R = R′, Y и Z = NHR′) из ~1 моля 1,4,5, 8-тетрааминоантрахинона и ⩾4 молей 1,2,4,5-тетраметил-3-бромбензола нагреванием в $C_6H_5NO_2$ в течение ~5—20 час. В. У.

62844 П. Получение кубовых красителей антрахинонового ряда (Manufacture of vat dyestuffs of the anthraquinone series) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 720795, 29.12.54 [J. Soc. Dyers und Colourists, 1955, **71**, № 1, 157 (англ.)]

Метоксазоны общей ф-лы (I) (R — галоид, нитро- или аминогруппа), получаемые согласно франц. пат. 847152 действием $SOCl_2$ в присутствии $FeCl_3$ на *о*-аминокарбоновые к-ты антрахинонового ряда, обрабатывают NH_3 или первичными аминами, причем получают кубовые красители. При р-ции —O— метоксазонового кольца замещается на NH или N (алкил). При нагревании **I**, полученного из 1-аминоантрахинон-2-карбоновой к-ты с 25%-ным NH_4OH при 130° в течение 5 час. под давлением получают фиолетовый кубовый краситель. В. У.

62845 П. Галоидированные кубовые красители и их получение (Colorants de cuve halogénés et leur préparation.) [Cassella Farbwerke Mainkur, A.-G.]. Франц. пат. 1079243, 26.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 641 (фран.)]

Кубовые красители, получаемые обработкой антримидов общей ф-лы (I) (один или несколько R — ариламиногруппы, остальные R — H) галоидирующими в-вами, окрашивают растительные волокна в прочный коричневый цвет. О. С.

62846 П. Флуоресцирующие оптически отбеливающие вещества. Бом (Fluorescent whitening agents. Baum Arthur A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2704286, 15.03.55

Соединения общей ф-лы R — N — N = R′= N, где R — 4′-радикал примулина или примулинового основания; R′— сульфированный нафтил, не содержащий других заместителей и связанный с указанными атомами N в положениях 1 и 2; общее число сульфогрупп в соединении 2 или 3. Ю. В.

62847 П. Продукты, применяемые для улучшения белизны текстильных материалов, и их получение (Produits destinés à améliorer la blancheur des matières textiles et préparation de ces produits) [Ilford Ltd]. Франц. пат. 1078396, 17.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 497 (франц.)]

Вещества для оптич. беления общей ф-лы (I): (R и R′— алкилы; X — остаток сильной минер. или органич. к-ты; бензольные ядра могут содержать заместители, кроме хромофорных групп) обладают большим сродством к крахмалу и большинству так называемых «несмываемых» аппретов для текстиля, напр., аппретов на основе мочевиноформальдегидных конденсатов, эмульсий поливинилацетатов, придающих тканям несминаемость, водоотталкивающих аппретов на основе четвертичных солей конденсатов CH_2O с амидами высших жирных к-т и т. п. О. С.

См. также: 60613, 60615, 60616, 60753, 60759, 61106, 61407, 61408, 61502, 61525, 61527, 61557, 62054, 62728, 62774, 63034, 64033

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

62848. Влияние света на текстильные волокна. II. Основные явления в фотохимических процессах. Ульрих (Die Einwirkung des Lichtes auf Textilfasern. II. Die eigentlichen Vorgänge im photochemischen Gesamtprozess. Ulrich Herbert M.), Prakt. Chem., 1954, 5, № 9, 213—215 (нем.)

Обзор. Начало см. РЖХим, 1956, 30370. Н. С.

62849. 27 Конгресс ассоциации химиков текстильной промышленности, проходивший 24—26 сентября 1954 г. в Париже. Мюллер (27. Kongress der «Association des Chimistes de l'industrie textile» (A. C. I. T.) von 24. bis 26.9. 1954, in Paris. Müller J.), Melliand Textilber, 1954, **35**, № 12, 1403—1404 (нем.)

62850. Исследование целлюлозных волокон с уменьшенной кристалличностью. Маэда, Мацумото, Кикути, Уэмура (纖維素纖維の非晶化に關する研究. 前田弘邦, 松本健次, 菊池昭二, 上村浩一), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 11, 721—727 (япон. рез. англ.)

Изучалось цианоэтилирование целлюлозного волокна в сильно набухшем состоянии с целью уменьшения степени кристалличности природной целлюлозы. Степень уменьшения кристалличности определялась измерением остатка целлюлозы после кислотного гидролиза. В результате 90 мин. цианоэтилирования при 10°, после предварительного набухания в течение 30 мин при —5° в 8%-ном водн. р-ре NaOH, содержащем 2,4% акрилонитрила, кристалличность очищ. хлопковой целлюлозы уменьшилась до 41,1% против 90,7 % в исходном материале; степень замещения повысилась лишь до 0,319. Обработка в кипящей воде незначительно повышает кристалличность декристаллизованного подобным образом волокна. С понижением кристалличности волокна повышается его гигроскопичность, сорбция красителей и набухаемость волокна в воде, увеличивается разрывное удлинение и понижается разрывная прочность. А. Р.

62851. Кинетика адсорбции кислот шерстью. Хадсон (The kinetics of acid absorption on wool fibres. Hudson R. F.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 14—24 (англ.)

Изучена кинетика адсорбции шерстью к-т при варьировании конц-ии и т-ры р-ров, разновидности анионов, интенсивности перемешивания. Величины коэфф. диффузии, определявшиеся, исходя из предположения о линейной зависимости между кол-вом к-ты, сорбированным волокном, и конц-ией р-ра, указывают, что диффузия регулируется незначительной по величине конц-ией H^+-ионов в водн. фазе внутри волокон, которая может быть определена, исходя из теории мембранного равновесия Доннана. Величина энергии активации это-

го процесса оказалась в соответствии со значениями коэфф. диффузии в водн. р-рах и диффузии воды в набухшее волокно. При обмене ионов и при крашении, где скорость регулируется одновременной диффузией двух ионов в противоположных направлениях, наблюдается более высокая энергия активации, что может быть связано с деформацией цепей полимера. При сорбции к-ты механич. сопротивление уменьшается вследствие наличия набухания волокон, и поэтому миграция в волокно происходит при меньшей затрате энергии. См. также РЖХим, 1956, 62865. Е. Т.

62852. Сорбция сульфата натрия и серной кислоты волосом. Андервуд, Уайт [The absorption of sodium sulphate and sulphuric acid by hair. Underwood D. L., White H. Y., Jr.], Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 66—75 (англ.)

Методом радиоактивных индикаторов исследована сорбция H_2SO_4 и Na_2SO_4 кератиновым волокном (волосом). Определялись скорости сорбции и десорбции, а также кол-во сорбированного в-ва в состоянии равновесия. Получено хорошее согласование результатов для H_2SO_4 при использовании методов радиоактивных индикаторов и титрования. Установлены также на основе исследования процесса для отдельных волокон с помощью микроаналитич. методов величины адсорбции Na_2SO_4. См. также РЖХим, 1956, 62865. Е. Т.

62853. Избирательная адсорбция оптических антиподов шерстью. Брэдли, Бриндли, Исти (The selective absorption of optical antipodes by wool. Bradley W., Brindley R. A., Easty G. C.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 152—158 (англ.)

Кол-во поглощенной шерстью миндальной к-ты (**I**) при pH 2,5 и 31,3° составляет 0, 45 моля на 1 *кг* волокна и близко к величине поглощения HCl (0,4 моля). Наблюдается распад **I** на оптич. антиподы, причем (+) форма воспринимается шерстью в большем кол-ве, чем (—) форма. Аналогично ведет себя **I** при взаимодействии с L-аргинином и L-лизином, являющимися важнейшими аминокислотами кератина. Можно полагать, что **I** связывается шерстью солеобразной связью. Скорость адсорбции более сложных производных **I**, напр. *n*-декокси- и *n*-гексадекоксиминдальной к-ты, более низка, а распад на оптич. антиподы более сложной из этих к-т не наблюдался совсем. Эти к-ты, в отличие от **I**, удерживаются шерстью при погружении в воду, обнаруживая в некоторой степени «сродство» к волокну, характерное для кислотных красителей. Для образцов шерсти, хлорированной, а также освобожденной от загрязнений экстрагированием р-рителями, получены аналогичные результаты. См. также РЖХим, 1956, 62865. Е. Т.

82854. Определение растворимости шерсти в кислоте для оценки ее изменений. Цан, Вюрц (Rapport sur la solubilité acide pour la détermination des altérations de la laine. Zahn H., Wurz A.), Bull. Inst. text. France, 1954, № 45, 75—83 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 27499

62855. О новом сырье для получения шлихты. Андреев Д. К., Медникова Л. Н., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1955, № 6, 53—55

С целью сокращения расхода крахмала для шлихты предлагается использовать растительные белки, содержащиеся в значительных кол-вах в семенах масличных и бобовых культур. Наиболее дешевым сырьем является хлопковый и другие шроты и жмыхи, из которых клеящие в-ва извлекаются с помощью натриевых щелочей или гидрата окиси кальция. Небольшая растворимость последнего обеспечивает постоянную и незначительную щелочность и меньшую деструкцию белковой молекулы. Совместное применение водн. р-ра извести и хлорамина увеличивает выход экстрагируемых в в до 45%. Получающиеся в-ва хорошо растворимы в холодной и горячей воде и обладают высокой клеящей способностью. С увеличением кол-ва извести, взятой для обработки жмыха, повышается содержание в экстракте аминного азота. З. П.

62856. Химическая деструкция целлюлозных тканей при отбеливании. Паризо, Фреско (L'usure chimique des tissus cellulosiques au cours du blanchissage industriel. Parisot A., Fresco A.), Rev. text. 1955, 54, № 4, 179—183 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал., порт.)

62857. Разработка метода беления шерсти хлоритом. Ширле, Мейбек (Mise au point d'une méthode de blanchiment de la laine par le chlorite. Shirlé C., Meybeck J.), Bull. Inst. text. France, 1954, № 46, 29—68 (франц.; рез. англ.)

В предыдущей части (РЖХим, 1956, 14076) выявлена возможность использования хлорита для беления шерсти. Дальнейшие исследования, доведенные до производственных опытов, уточнили оптимальные условия обработки. Рекомендуется, напр., следующий режим: обработка 200 *кг* шерсти без подогрева в течение 60 мин. в аппарате циркуляционного действия 6000 *л* р-ра, содержащего 1 *л* смачивателя диспергол VL, 15 *л* 50%-ной H_3PO_4, 15,5 *кг* хлорита; промывка; обработка при 50° в течение 60 мин. в том же аппарате 6000 *л* р-ра, содержащего 6 *кг* гидросульфита и 30 *л* бисульфита натрия (технич.), промывка. Результаты получаются не худшие, а в ряде случаев лучшие, чем при белении H_2O_2. Шерсть, отбеленная по новому методу, обладает повышенным сродством к красителям сравнительно с исходной, но меньшим, чем хлорированная. Последующее крашение отбеленной шерсти в разные цвета требует меньше времени, чем крашение шерсти, отбеленной H_2O_2. При сочетании нового метода беления с обработкой гипохлоритом (с последующим действием восстановителя) или папаином (30 мин., 60°, в присутствии $NaHCO_3$) одновременно с высокой степенью белизны достигается снижение способности шерсти к усадке. А. М.

62858. Беление оптически отбеливающими веществами. Глярум (Optical bleaching — white magic. Glarum Sivert N.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 18, 625—630 (англ.)

Изложены теоретич. основы получения флуоресцирующих в-в и возможность использования их в отбеливании текстильных и других материалов. Для текстильной пром-сти в настоящее время изготовлены флуоресцирующие в-ва с большим разнообразием свойств для отбеливания изделий из натуральных, искусств. и синтетич. волокон. В большинстве случаев они применяются как дополнительное средство для улучшения белизны и блеска материалов, отбеленных обычными способами. Расход оптически отбеливающих материалов не превышает 1% от веса ткани, а в большинстве случаев значительно ниже. С. С.

62859. Физическая химия процессов крашения и дубления. Общее введение. Райдил (The physical chemistry of dyeing and tanning. General introduction. Rideal Eric). Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 9—13 (англ.)

Вводный доклад к дискуссии Фарадеевского об-ва 8—10. IX. 1953 г. (см. РЖХим, 1956, 62851—62853; 62860—62872; 63776—63781).

Взаимодействие между волокном и красителем (К) изменяется от простого солеобразования (в случае шерсти) до простого растворения неионных К в териленe. Применяя теорию доннановского равновесия к крашению шерсти, считают что первыми диффундируют, а затем закрепляются на карбоксильных группах шерсти протоны кислотного К; анионы следуют за ними и являются подвижными. Эта точка зрения поз-

воляет найти только активности, а не конц-ии для обеих фаз. Кроме того, она плохо согласуется с фактами, так как анионы имеют различную энергию взаимодействия с шерстью. В теории лэнгмюровского равновесия, согласно которой протоны и анионы, занимают определенные места, многое также неясно. Теория должна учитывать: постепенность перехода от солеобразования с волокном к растворению в волокне; наличие агрегатов в р-ре красителя; наличие областей с большей и с меньшей упорядоченностью в случае синтетич. волокон; растворенное или суспендированное состояние К в р-ре; возможность образования цепей из адсорбированных молекул К на волокне. Скорость крашения зависит от ряда факторов, из которых главным является скорость диффузии через водн. слой в 0,01—0,1 *мм*, прилегающий к волокну. Тесная близость волокон в ткани усложняет проблему диффузии, так что крашение целлофана, где этот эффект отсутствует, мало зависит от скорости размешивания. При малых скоростях кол-во поглощенного К пропорционально кол-ву К в р-ре, проходящем через волокно. Энергия активации для прохождения через прилегающий к волокну водн. слой равна 5 *ккал*, а для диффузии в волокно 13 *ккал*. Последняя обусловливается электростатич. силами отталкивания между анионами К и поверхностью волокна, необходимостью дегидратации молекул К и другими причинами. В. Ш.

62860. Взаимодействие кислот и кислотных красителей с кератином. Питерс, Листер (The combination of acids and colour acids with keratin. Peters L., Lister G. H.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 24—34 (англ.)

Исследованы скорость диффузии и равновесные условия взаимодействия кератина шерсти с HCl и с кислотным оранжевым II (β-нафтолазо-*n*-бензолсульфокислотой). Рассмотрено влияние т-ры и конц-ии к-ты на равновесие. Установлено, что при обычно применяемых в крашении шерсти кислотными красителями т-рах (60—100°) обнаруживается зависимость между величинами энтропии $T\Delta S$ и свободной энергии десорбции ΔG°, а также свободной энергии активации ΔG. Это может быть отнесено за счет влияния р-рителя (воды), отрицательное сродство которого к красителю способствует увеличению положительного сродства волокна. Имеет значение также влияние гидратации полярных групп на повышение барьера диффузии. См. также РЖХим, 1956, 62865. Е. Т.

62861. К теории диффузии сорбируемых веществ внутрь волокна и обратно. Улуфссон (A contribution to the theory of diffusion of sorbed substances into and out of fibres. Olofsson Bertil), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 34—35 (англ.)

На основе ур-ния Вильсона для диффузии, сопровождающейся адсорбцией, автор математически выводит ур-ния для кинетики крашения, исходя при этом из допущения, что поверхность волокна находится в соприкосновении со слоем р-ра, который, вследствие очень сильного размешивания, ничем не отличается от всей массы р-ра. Вывод сделан для трех случаев: 1) случай, когда конц-ия диффундирующего в-ва в волокне s связана с конц-ией его в р-ре c законом распределения, 2) для случая выбираемости $s \gg c$ и 3) для общего случая $s + c = f(c)$. Математич. результаты сопоставлены с данными Линдберга по адсорбции HBr шерстью. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62862. Диффузия красителя в полярную полимерную мембрану. Райт (The self-diffusion of a dye in a polar polymer membrane. Wright M. L.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 58—65 (англ.)

Изучение диффузии ионов в шерсть затруднено главным образом наличием у шерстяного волокна верхнего слоя — эпикутикулы. Он всегда частично поврежден, но его поврежденность не поддается контролю. Поэтому диффузия ионов красителя (К) изучалась не на шерсти, а на мембранах из кератина рога (толщиной ~25 μ) в условиях, исключающих влияние электрич. диффузионных потенциалов на диффузию. К оранжевый II применялся в виде к-ты, причем он содержал радиоактивный изотоп серы S^{35}. Результаты этих и прежних опытов приводят к следующим выводам: коэфф. диффузии D анионов К при 60° равны: при pH 3,5 $0{,}9\cdot10^{-11}$; pH 2,5 $1{,}8\cdot10^{-11}$; pH 1,5 $6{,}5\cdot10^{-11}$ *см²/сек*. У простых солей D для катионов и анионов примерно одинаковы и зависят от склонности мембраны к набуханию в атмосфере насыщ. пара. При малой набухаемости полимера проявляется избирательность в адсорбции им ионов. Напр., в случае диффузии HBr внутри шерсти D для H^+-ионов по этой причине гораздо меньше, чем D для Br^--ионов. При насыщении кератина к-той D для H^+-ионов возрастает в 700 раз. Отсюда видно, что доля свободных H^+-ионов в шерсти мала, а основная часть их связана с $COOH^+$-группами. Оранжевый II имеет анионы, обладающие сродством к шерсти, так что они ведут себя аналогично H-ионам. Вследствие насыщения активных мест в шерсти D для анионов оранжевого II быстро растет при увеличении его конц-ии в р-ре. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62863. Теоретические вопросы крашения ацетатного волокна. Берд, Манчестер, Гаррис (Theoretical aspects of the dyeing of cellulose acetate rayon. Bird C. L., Manchester F., Harris Miss P.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 85—92 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62864. Исследование монослоев. Часть 4. Изучение процессов крашения методом исследования равновесия мономолекулярных пленок. Аллингем, Джайлс, Нёйштедтер (Researches on monolayers. Part 4. A study of dyeing processes by the use of the unimolecular film balance. Allingham Margaret M., Miss, Giles C. H., Neustädter E. L.), Disc. Furaday Soc., 1954, № 16, 92—105 (англ.)

Проверялась гипотеза о том, что адсорбция красителей на волокне (кроме шерсти и найлона) вызывается водородными связями (ВС) и ван-дер-ваальсовыми силами. В использованном методе поверхностноактивные в-ва, содержащие в своих молекулах группы, способные к образованию ВС, распределялись по поверхности водн. р-ра монослоем. В р-ре находились другие в-ва, по хим. природе близкие к волокнам и заменявшие их (напр., вместо целлюлозы целлобиоза, глюкоза, маннит и сахароза; вместо терилена диметилтерефталат; вместо белковых волокон глицин и др.). Изучалась сжимаемость пленок по методу Лэнгмюра— Адама и площадь, занятая одной молекулой в пленке. Детали метода описаны ранее (Giles, Neustädter, J. Chem. Soc., 1952, 918). Обнаружено, что при образовании комплексов AB из молекул A пленки и молекул B растворенного в-ва сжимаемость пленки и площадь, занятая одной молекулой (экстраполирована к нулевому давлению), меняются. Если образуется комплекс AB, то площадь меняется мало, а сжимаемость возрастает. Общую площадь можно предсказать, пользуясь методом пространственных молекулярных моделей. Таким методом доказано, что в случае ацетатного волокна идет не только образование ВС между OH-группами фенолов и карбонильными группами волокна, но также между H-атомами ацетильных групп и протон-акцепторными группами красителей (К), какими, в частности, являются метиновые цепи цианиновых К. Опыты с глюкозой, сахарозой и целлобиозой показали, что OH-группы циклич. углеводов защищены от участия в об-

разовании ВС гидратационной водой, кетогруппы малоактивны, но альдегидные группы способны к образованию ВС. Однако в случае целлюлозы роль остаточных альдегидных групп ничтожна, почему субстантивность к целлюлозе вызывается главным образом ван-дер ваальсовыми силами. Последние быстро убывают с расстоянием, поэтому субстантивность наблюдается только в случае К с длинными и плоскими молекулами, кото рые способны тесно прилегать к целлюлозным цепям. Пред. сообщ. см. J. Chem. Soc., 1952, 918, 3806. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62865. **Физическая химия крашения и дубления. Общая дискуссия.**— (The physical chemistry of dyeing and tanning. General discussion.—), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 105—124, 229—251 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 62859. В. Ш.

62866. **Атомные модели. Часть 3. Некоторые стереохимические проблемы в крашении. Робинсон** (Atomic models. Part 3. Some stereochemical problems in dyeing. Robinson Conmar), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 125—132 (англ.)

Описаны механич. модели целлюлозы, синтетич. полипептидных высокополимеров и красителей, построенные по методу Хартли и Робинсона (Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 847). В их методе модели хим. связей допускают упругую деформацию углов и, кроме того, предусмотрены полушаровые насадки на модели атомов с размерами, отвечающими радиусу действия ван-дер-ваальсовых сил. Модель молекулы целлюлозы, построенная таким путем, оказалась очень прямой и сравнительно гладкой. Ее можно согнуть в кольцо без разрыва связей. Дана фотография бензопурпурина 4B (I), сорбированного молекулой целлюлозы (II), из которой видно, что при любом перемещении I вдоль II возможность образования водородных связей не исключается. Ч. II. см. Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 854. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62867. **Адсорбция красителей кристаллами. Уэтстон** (The adsorption of dyes by crystals. Whetstone J.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 132—140 (англ.)

При кристаллизации из насыщ. р-ров, содержащих добавку красителя (К), кристаллы могут получаться окрашенными и измененной формы. Нагревание под микроскопом показывает, что в ряде случаев окраска вызвана включениями маточного р-ра, но в других случаях ее причиной является адсорбция молекул К на гранях кристаллов в процессе их роста. Изменение формы кристаллов связано с адсорбцией. Исследование показало, что особенно склонны к адсорбции плотно упакованные грани. Из красителей лучше адсорбируются и изменяют решетку кристалла те, которые обладают плоскими молекулами, и потому плотно ложатся на растущую грань. Кроме того, требуется, чтобы сульфогруппы укладывались приблизительно на места анионов решетки, а аминогруппы на места ее катионов. Поэтому грани, составленные из анионов, адсорбируют красители с преобладанием сульфогрупп; грани, состоящие из катионов, склонны к адсорбции К с преобладанием аминогрупп, а грани, содержащие и анионы и катионы, лучше адсорбируют К с равным числом амино- и сульфогрупп. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62868. **Калориметрическое исследование реакции нафталинового оранжевого G с аминокислотами. Дербишир, Маршалл** (Calorimetric studies of the reaction of naphthalene orange G with amino acids. Derbyshire A. N., Marshall W. J.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 140—148 (англ.)

В изотермич. калориметре с постоянством т-ры $\pm 0{,}0005°$ определены теплоты р-ций ΔH соляной к-ты и свободной к-ты нафталинового оранжевого G (I) с восемью аминокислотами. По порядку величины все эти теплоты гораздо меньше теплоты взаимодействия I с шерстью, которая равна ~ 8 *ккал/моль*. Отсюда следует, что теплоту крашения нельзя объяснить только солеобразованием между аминогруппами и I. Эту величину можно объяснить тем, что теплота разведения р-ра I очень велика (при изменении конц-ии от 0,08 *M* до 0,00011 *M* 6,5 *ккал/моль*), и молекулы I, оказываясь после крашения растворенными в том малом объеме воды, какой заключает в себе шерсть, выделяют эту теплоту в процессе адсорбции волокном. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62869. **Растворимость и активность красителя кислотного оранжевого в растворах хлорида и сульфата натрия. Мегги** (The solubility and activity of orange II in sodium chloride and sodium sulphate solutions. Meggy A. B.), Disc. Faraday, Soc., 1954, № 16, 149—152 (англ.)

Влияние электролитов (Э) в случае прямого крашения целлюлозных волокон состоит в том, что они образуют ионы, сопровождающие анионы красителя (К) в процессе диффузии, и тем увеличивают адсорбцию. В случае кислотного крашения белковых волокон ионы Э конкурируют с анионами К в занятии активных мест и тем снижают адсорбцию. Эти соотношения наблюдаются лишь в разб. р-рах и при высоких конц-иях Э нарушаются. Причина этого состоит в том, что Э резко увеличивают коэфф. активности К в р-ре. В силу этого график $\lg [D] - \lg [i^-]$ ($[D^-]$ и $[i^-]$ — конц-ии ионов К и Э) представляет прямую линию лишь до конц-ий Э, не превышающих 0,1 *M*. При значительном увеличении конц-ии Э рост коэфф. активности сначала снижает выравнивающее действие солей в прямом крашении, затем уничтожает его и, наконец, приводит к усилению накрашивания. При 25° выравнивающее действие малых конц-ий Э, характерное для более высоких т-р, в случае кислотного оранжевого почти вовсе не отмечается. Действие Э на К для ацетатного волокна, содержащие группу — $NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3Na$, является особенно сильным, чем и объясняется их роль в этом методе. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62870. **Механизм сорбции неионных красителей териленом. Шулер, Ремингтон** (Mechanism of absorption of non-ionic dyes by polyethylene terephthalate. Schuler M. J., Remington W. R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 201—209 (англ.)

Неионные красители (К) для ацетатного волокна имеют очень низкую растворимость и применяются в виде суспензий. Для опытов по крашению терилена брались чистые К с достаточной растворимостью, чтобы их можно было применять как в виде суспензий, так и в р-ре, причем крашение велось до установления равновесия. Показано, что в случае достижения равновесия величина частиц суспензии не играет роли. Адсорбция во всех случаях точно подчинена закону распределения К между волокном и р-ром, так что механизм крашения состоит в растворении К в волокне. Бензойная к-та несколько улучшает накрашивание. Терилен является хорошим р-рителем, так как из смешанной ванны он поглотил 5% К и 5% бензойной к-ты, что не является пределом. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62871. **Крашение полиакрилонитриловых волокон анионными (прямыми и кислотными) красителями. Блейкер, Кац, Лосиус, Ремингтон, Шрёдер** (The dyeing of polyacrilonitrile fibres with anionic dyes. Blaker R. H., Katz S. M., Laucius J. F., Remington W. R., Schroeder H. E.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 210—222 (англ.)

Крашение полиакрилонитриловых волокон прямыми и кислотными красителями (К) стало возможным благо-

даря введению двух методов: а) получению сополимеров акрилонитрила с производными пиридина и других, чем в макромолекулах создаются активные места (АМ), присоединяющие к себе К, и б) крашению в присутствии Cu^+-ионов. Изучен механизм крашения этими методами. Применяя изотерму Лэнгмюра, можно показать, что опытные данные соответствуют наличию в волокне двух видов АМ, причем один вид в 100 раз активнее другого и составляет 6% всех АМ. Общее число мест соответствует содержанию винилпиридина в сополимере. В случае крашения в присутствии ионов Cu^+ сходным методом установлено, что Cu^+-ионы образуют малопрочные комплексы с нитрильными группами волокна, повидимому захватывая их π-электроны. В дальнейшем происходит нейтр-ция адсорбированных ионов Cu^+ анионами К. Указывается, что гидроксиламин наиболее пригоден как восстановитель для меди; он образует с Cu^+-ионами непрочный комплекс, оказывая стабилизующее действие. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62872. **Крашение синтетических полипептидов. Бамфорд, Боултон, Ханби, Уорд** (The dyeing of synthetic polypeptides. Bamford C. H., Boulton J., Hanby W. E., Ward J. S.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 222—229 (англ.)

Крашение синтетич. полипептидов, в которых природу боковых цепей можно произвольно изменять, позволяет уяснить многие детали процесса крашения белковых волокон и найлона. Полиглицин накрашивается хорошо, причем прямые красители (К) связываются в нем с полипептидной цепью, а у ровно красящего нафталинового алого 4 RS связь с цепью слаба и он связывается с остаточными NH_2-группами. Из опытов с ацетилированием NH_2-групп видно, что вследствие частичной кристалличности полиглицина число активных NH_2-групп в аморфных областях составляет ~40% всех NH_2-групп. Сополимер DL-фенилаланина и DL-лейцина (1 : 1) не окрашивается кислотными К и поглощает только К для ацетатного волокна. Набухаемость его в воде равна всего 2%. То и другое следует объяснить экранированием активных групп боковыми цепями. Полипептид с боковыми цепями $-CH_2\cdot CONH_2$, $-COOH$ и $-CH_2CH(CH_3)_2$ сильно набухает, особенно в щел. среде, но вследствие экранирования активных групп не окрашивается кислотными К и по поведению напоминает ацетатное волокно. Полиаланин, имеющий лишь короткие боковые цепи, накрашивается хорошо подобно полиглицину. Формы полипептидов α (извитая) и β (вытянутая) ведут себя в крашении практически одинаково, хотя и отличаются по характеру водородных связей. Это заставляет считать, что роль водородных связей в крашении белковых волокон невелика. См. также РЖХим, 1956, 62865. В. Ш.

62873. **Достижения в области теории крашения. Йоситакэ** (染色理論最近の進歩. 染料の親和力を中心として. 吉武春男), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1954, **12**, № 6, 199—206 (япон.)

Обзор. Библ. 16 назв. О. М.

62874. **Об успехах производства красителей и о работах в области крашения, печатания и отделки, выполненных в СССР. Вейман** (Aperçu sur les progrés de la fabrication des matières colorantes et sur les questions ayant intéressé pendant cette année la branche teinture, impression et apprêts en U. R. S. S. Weimann Charles), Teintex, 1955, **20**, № 2, 103, 104, 107, 109, 110 (франц.)

Обзор по журналу «Текстильная промышленность» за 1954 г. Л. Б.

62875. **Проблемы крашения в текстильной промышленности. Симотори** (染色工業に於ける最近の諸問題. 下島正憲), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1954, **12**, № 5, 117—182 (япон.)

Обзор. О. М.

62876. **Основы теории крашения ацетатного волокна. Йоситакэ** (アセテート染色の基礎理論. I. 吉武春男), 化纖月報, Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthyl, 1955, **8**, № 9, 58—63, 78; № 10, 16—21 (япон.)

Обзор. Библ. 19 назв. О. М.

62877. **Достижения в области крашения синтетических волокнистых материалов. Холл** (Recent developments in colouring synthetic fibre materials. Hall A. J.), Text. Mercury and Argus, 1956, **134**, № 3483, 18, 20, 22 (англ.)

62878. **Крашение синтетических волокон. Мак-Фарлейн** (Dyeing of synthetic fibres. Mc Farlane R. A.), Dyer, 1954, **112**, № 12, 1007—1009, 1011, 1013 (англ.)

Общий обзор методов крашения найлона, полиакриловых и полиэфирных волокон и ацетилцеллюлозы. З. П.

62879. **Опыт внедрения новой технологии в красильном цехе. Волкова В. П.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 11, 48—49

Освоено крашение двухслойной кирзы и вельветкорда на ходовых аппаратах, чем ликвидированы такие виды брака, как разнооттеночность и неровнота крашения. Из технологии подготовки сатина к крашению изъяты процессы спиртовки и последующей промывки. Сатин поступает на крашение во все цвета в отваренном виде, что значительно повышает производительность отбельного цеха. З. П.

62880. **Применение интеграционного метода крашения при высокой температуре. Дрейверс** (Anwendung einer Integrationsfärbemethode bei hoher Temperatur. Drijvers Louis), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 12, 1355—1358; SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 5, 242—248 (нем.)

Описывается метод крашения при высокой т-ре, который состоит в том, что в течение всего процесса крашения конц-ия красителя в красильной ванне поддерживается возможно низкой. Этот метод представляет особый интерес при применении прямых красителей, а также лейкосоединений кубовых красителей, обладающих большим сродством к волокну и малой скоростью диффузии. Метод осуществляется таким образом, что краситель вводится в ванну со скоростью, соответствующей скорости диффузии красителя с поверхности внутрь волокна. Добавка таким путем кубового красителя может осуществляться без предварительного восстановления и таким образом отпадает приготовление «маточного куба». Когда стабильность красителей и вспомогательных в-в невелика, рекомендуется т-ру ванны снижать до т-ры, соответствующей оптимальной дисперсности красителя. В случае очень медленной диффузии красителей полезна добавка выравнивателей. При крашении прямыми красителями в светлые и средние тона рекомендуется достигать истощения красильных ванн при высоких т-рах соответствующими добавками соли. П. М.

62881. **Крашение полиэфирного волокна терилен. Лембке** (Farvining af terylene-polyesterfibre. Lembke Kaj), Tidsskr. textiltekn., 1955, **13**, № 1, 12—16 (дат.; рез. англ.)

Обсуждается крашение терилена дисперсными красителями, а также применение в крашении этого волокна интенсификаторов-носителей. О. М.

62882. **О механизме крашения полиакрилонитриловых волокон с применением ионов меди. Хаппе, Хензель** (Über den Mechanismus der Cupro-Ionen-Methode beim Färben von Polyacrylnitrilfasern. Happe

W., Hensel O.), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1953, № 12, 675—578 (нем.)

62883. Крашение цианэтилированного хлопка. Схёйтен, Уивер (The dyeing of cyanoethylated cotton. Schuyten H. A., Weaver J. W.), Text. Res., J., 1954, **24**, № 11, 1005 (англ.)

Даны практич. указания по крашению цианэтилированного хлопка. Хорошие результаты получаются по способам, применяемым для полиакрилонитриловых волокон (дайнела и орлона). Основные красители окрашивают цианэтилированный хлопок в присутствии CH_3COONa и CH_3COOH. При содержании одной цианэтильной группы на 4 элементарных звена целлюлозы (2% N) получаются лишь слабые окраски, но очень яркие окраски получаются при 4% N. Лучшие результаты дает крашение кислотными красителями в присутствии иона Cu^+, причем при 2% N получаются интенсивные окраски, при 0,5% N в присутствии 3% $CuSO_4$ и 1,5% гидроксиламинсульфата лишь удовлетворительные результаты. Меньшее сродство наблюдается при содержании более 2 цианэтильных групп на элементарное звено целлюлозы, а при 6,5 % N образуется лишь слабая окраска. О. С.

62884. Изучение однотонного крашения смешанных тканей из ацетатного и вискозного волокна. III. Влияние концентрации ацетатных красителей на процесс крашения. IV. Влияние концентрации прямых красителей на процесс крашения. V. Крашение смешанных тканей. Мацуда, Адати (アセテートビスコース混紡織物同色染の研究．第３報．アセテート染料の染色濃度の影響について．第４報．直接染料の染色濃度の影響について．第５報．混紡布の染色．松田義朗，足立毅），繊維學會誌，Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 11, 574—576, 577—578, 579—581 (япон.; рез. англ.)

С помощью спектрофотометра изучено изменение интенсивности окрасок тканей при повышении конц-ии красителя (0,1—5% от веса ткани). В части III изучалась диаграмма, характеризующая крашение ацетатного волокна ацетатными красителями. В IV части описаны опыты по крашению ткани из непрерывного блестящего вискозного волокна прямыми красителями. Окраска на ацетатном шелке оказалась более яркой, особенно в синих, фиолетовых и зеленых оттенках, в то время как прямые красители для хлопка превосходили по яркости ацетатные красители в красных оттенках. В части V сообщается, что смешанные ткани из ацетатного и вискозного волокна, содержащие 50% ацетатного волокна, были окрашены различными ацетатными и прямыми красителями при различной конц-ии красителя (0,1—5% от веса красителя). Окраска тканей затем изучалась спектрофотометром. Подобраны красители обоих классов, не закрашивающие других волокон и дающие однотонную окраску обоих волокон с одинаковой прочностью окрасок. Часть II см. РЖХим, 1956, 26858. О. С.

62885. Способ фотофильмпечати в применении к тканям из полиамидных волокон. Шёнефельд (Der Siebdruck auf Polyamidfasergewebe. Schönefeld Heinrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 11, 672—676 (нем.)

Высокая эластич. деформация перлона, незначительное набухание в воде и способность ткани из перлона легко пропускать краску приводит к ряду затруднений при обычной технике фотофильмпечати. Рекомендуется не наклеивать ткань, а прикалывать ее к спец. приклеенной подкладке. Для устранения брака за счет проникновения краски через ткань рекомендуется на подкладку наносить инертное порошкообразное в-во, связывающее печатную краску, проходящую через ткань, напр., древесные опилки определенной степени измельчения и др. Для получения четких контуров, равномерной и интенсивной окраски и лучшего удерживания печатной краски на волокне рекомендуется применять спец. загустки из бритишгома, а для улучшения консистенции и получения более глубоких окрасок в печатную краску вводить минер. масло. Кубовые красители дают на полиамидных волокнах окраски менее светопрочные и менее устойчивые к трению, чем на целлюлозных волокнах. Кроме того их лейкосоединения на перлоне медленно окисляются. Аналогично ведут себя кубозоли и индигозоли. Для перлона эти красители могут быть заменены красителями других групп, напр., прямыми и кислотными. Прямые красители дают на перлоне окраски более прочные к мокрым обработкам, чем на целлюлозных волокнах, так же как кислотные—более прочные, чем на шерсти. При соответствующем подборе красителей достигается хорошая светопрочность. Хромирующиеся красители дают окраски, прочные к стирке и свету. Можно применять красители для ацетатного шелка и пигменты. Запаривание ткани из перлона при 2—4 *ати* повышает, а высушивание при высокой т-ре уменьшает способность к поглощению красителей. Приведены рецепты печатных красок для прямой и вытравной печати. Н. С.

62886. Прямое печатание сернистыми красителями с применением этиленхлоргидрина. Майзнер, Ендрусяк, Хмелевский (Druk bezpośredni barwnikami siarkowymi przy użyciu chlorhydryny etylenu. Majzner Józef, Jedrusiak Zenon, Chmielewski Bronisław), Przem. włokienniczy, 1955, 9, № 1, 18—19 (польск.)

Описан метод набивки тканей сернистыми красителями с применением этиленхлоргидрина в качестве соединения, связывающего ионы S^{2-} (с образованием тиодиэтиленгликоля), что предохраняет медные печатные валы от коррозии. Л. П.

62887. Применение цианамида и его производных в текстильной промышленности. Форнелли (Gli impieghi della cianammide e dei suoi derivati in chimica tessile. Fornelli Domenico), Tinctoria, 1954, 51, № 3, 80—87 (итал.)

Обзор патентов по применению цианамида и его производных (гуанидина, дициандиамида, меламина и др.) для придания искусств. волокнам несминаемости, непрозрачности и водонепроницаемости. Библ. 51 назв. З. Б.

62888. Отделка, придающая тканям несминаемость. Мерсье (Les apprêts «Infroissables». Mercier Lucien), Ind. text., 1955, № 820, 201—204 (франц.)

Дан обзор теоретич. взглядов на природу несминаемости и ее зависимость от структуры различных волокон. Описаны способы придания тканям несминаемости и указаны соответствующие патенты. О. С.

62889. О силиконах. XIX. О водонепроницаемой пропитке текстильных материалов силиконами. Рёйтер, Сливинский, Шнейдер (Über Silikone. XIX. Über die wasserabweisende Imprägnierung von Textilgut mit Silikonen. Reuther H., Sliwinski S., Schneider Chr.), Chem. Technik, 1953, 5, № 12, 694—698 (нем.)

Описано применение кремнийорганич. препарата акватекс-4040 для пропитки тканей с целью придания им водонепроницаемости. Часть XVIII см. РЖХим, 1956, 62699. Б. М.

62890. Придание тканям из синтетических волокон водоотталкивающих свойств. Кубицкий (Beschichten von Geweben aus Chemiefasern. Kubitzky Karl), Mell. Textilber, 1954, **35**, № 1, 66—68 (нем.)

Гидрофобные синтетич. волокна типа полиамидных, полиэфирных или полиакрилонитриловых особенно пригодны для изготовления дождевых плащей и других изделий для защиты от воды. Для придания изделиям водонепроницаемости их обрабатывают продуктами

взаимодействия алифатич. или ароматич. изоцианатов с эфирами полиакриловых или полиметакриловых к-т или их сополимеров. Изоцианаты наносятся на ткань в виде массы, и изделие подвергается сушке при 80°. При этом происходит образование поперечных связей и полиуретановых соединений. Так, напр., перлоновая ткань плотностью 48 *г/м*^{2} была покрыта с обеих сторон изоцианатной массой; после сушки ткань увеличилась в весе до 85 *г/м*^{2}. После обработки ткань приобрела водоупорность, которая не теряется после 48 час. пребывания в воде. При давлении воды 1630 *мм* водяного столба обработанная ткань не пропускала ни одной капли воды. Светостойкость и стойкость к бактериям не ухудшается при подобных обработках ткани изоцианатами. Если при обработке полиамидных тканей изоцианатами к массе добавлять поливинилхлорид или поливинилиденхлорид в смеси с солями сурьмы или с двуокисью титана, то ткань приобретает одновременно свойство негорючести. А. П.

62891. Эффекты гофрировки, клоке, тиснения и глянца на текстильных изделиях. Хофмейстер (Kräusel-, Cloqué,- Präge—und Glanzeffekte auf Textilien. Hofmeister Richard), Melliand Textilber., 1953, **34**, № 12, 1157—1161 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор большого числа методов с приведением подробной рецептуры. В. Ш.

62892. Вспомогательные вещества в процессах смачивания, промывки, отварки и отбеливания текстильны изделий. Блинов В. А., Хим. пром-сть, 1955, № 6, 335—344

Обзор выпускаемых в СССР вспомогательных в-в для указанных процессов с характеристикой каждого продукта и указанием областей применения. Библ. 16 назв. З. П.

62893. Химия процессов текстильного производства. Халонен (Kemi i textilberedningen. Halonen Nils P.), Tekn. kemian aikakausilehti, 1955, **12**, № 19, 643—644, 647 (швед.; рез. англ.)

Обзор по применению в текстильной пром-сти различных хим. материалов: отбеливающих средств, красителей, поверхностноактивных в-в, препаратов для отделки, вспомогательных материалов для печатания и др. О. М.

62894. Применение силикатов щелочных металлов в текстильной и бумажной промышленности. Маури-Фонт (Los silicatos de metales alcalinos en las industrias textil y papelera. Mauri-Font D. Luis), Ingenieria textil, 1955, **22**, № 112, 20, 21, 23—25, 27—29, 31—33 (исп.)

Обзор. Библ. 16 назв. Г. К.

62895. Органические препараты, повышающие устойчивость шерсти против моли. Мацуи （有機羊毛防蝕劑·松井弘次），有機合成化學協會誌，Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 3, 99—109

Обзор. Библ. 111 назв. О. М.

62896. Состав и способы получения вспомогательных материалов для текстильной промышленности. Бао Гуан-ди （瑪瑙精，絲光膏，絲光油成份及 製法·包光迪），染化， Жаньхуа, 1953, № 11, 15—16 (кит.)

Описывается хим. состав, свойства и способы получения декозы ($CH_3(CH_2)_{14}CH_2OSO_2ONa$), пасты Шрейнера и мерсеризационного масла. К. Ч.

62897. Применение современной техники колориметрирования при изготовлении и применении красителей. Браун (Anwendung der modernen Technik der Kolorimetrie bei der Herstellung und der Verwendung der Farbstoffe. Braun F.), Reyon, Zellwolle und Chemiefasern, 1954, № 4, 199—202 (нем.)

Если конц-ии двух красителей равны, то длина волны λ, при которой пересекаются их кривые поглощения, не меняется при изменении конц-ий и коэфф. поглощения (K) этих красителей для этой λ равны друг другу. Коэфф. поглощения смеси двух красителей и при данной λ равен $K_{\text{см}} = (C_1 + C_2)K$ (C_1 и C_2 — конц-ии), что позволяет определить суммарную конц-ию красителей. Беря произвольную вторую длину волны λ′, получаем второе ур-ние для коэфф. поглощения смеси $K'_{\text{см}} = C_1\ K_1 + C_2K_2$, позволяющее вычислить ее состав. Метод применим также к окраскам на тканях. Начало см. РЖХим, 1955, 53365. В. Ш.

62898. Контроль качества в крашении и отделке. Паджетт (Control of quality in dyeing and finishing. Padgett E.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 2, 209—219 (англ.)

Доклад о принципах организации технич. контроля на отделочных фабриках. Л. Б.

62899. Способы анализа химического сырья, используемого на красильных предприятиях. Части II, III. Юэ Чжао （印染厰常用化學原料分析法．二，三．樂昭），染化，Жаньхуа, 1953, № 11 (89), 23—27; 1954, № 96, 19—22 (кит.)

Приведены методы анализа: винной к-ты, этилового спирта, квасцов и сульфата алюминия. Часть I см. РЖХим, 1956, 23587. К. Т.

62900. Прочность окрасок к стирке. Брэдли (Fastness to washing. Bradly F. W.), Dyer, 1954, **111**, № 4, 259—261 (англ.)

Описываются методы лабор. испытания прочности окрасок на хлопчатобумажных и шерстяных тканях к стирке, холодной воде, поту, трению (в сухом и мокром состоянии), гипохлориту, а также применяемое для этой цели оборудование. Начало см. РЖХим, 1956, 26876. Г. Ю.

62901. Проект германского стандарта DIN 53886 на определение водопроницаемости. — (Prüfung von Textilien. Bestimmung der Wasserdichtiggkeit (Wasserdruckversuch. Norm-Entwurf Juni 1954, DIN 53886.—), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, 5, № 6, 267—268 (нем.)

Описывается метод и аппарат для определения водопроницаемости тканей при давл. до 0,3 *кг/см*^{2}. Н. С.

62902. Дополнения к финскому стандарту на испытания текстильных материалов. Хяйринен, Ханнула (Ehdotuksia suomalaisiksi tekstiilinkoetusstandardeiksi. Proposals for Finnish textile testing standards. Häyrinen E., Hannula A.), Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1955, № 140, 92 (фин.; рез. англ.)

62903. Определение поливиниловых и полиакриловых соединений в аппретах и текстильных волокнах. Рат, Хейсс (Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der Appretur- und Faseranalyse. Rath H., Heiss L.), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 5, 536—540 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, поливинилацетат при нагревании или под действием щелочей отщепляют соляную или уксусную к-ту, одновременно окрашиваясь в цвета желтый, коричневый или черный. Для указанных обработок наиболее пригоден фениллитий, при действии которого на поливинилхлорид образуется продукт, окрашенный в красный цвет. При действии на хлорированной поливинилхлорид образуется тоже окрашенный продукт, но растворимый в тетрагидрофуране с интенсивно красным окрашиванием. Сополимеры ведут себя так же, как хлорированный поливинилхлорид. Полиакриловые и полиметакриловые эфиры дают с р-ром фениллития в эфире поливинилдифенилкарбинол, который после отщепления воды дает яркие окраски глубоко-красного цвета. Присутствие полиакрилонитрила определяется по раство-

римости в диметилформамиде и по окраске изделий кислотными красителями в присутствии солей закиси меди. А. П.

62904 К. **Химия и химическая технология хлопка.** Уорд (Chemistry and chemical technology of cotton. Ward Kyle, New York, London, Interscience, 1955, XIX 782 p., ill., 8£) (англ.)

62905 К. **Исследование шерсти. Том 3. Методы испытания и контроль в переработке шерсти** (Wool research. Vol. 3: Testing and control in the wool industry, 1918—1954, Torridon, Headingley, Wool Ind. Res. Assoc., 1955, 277 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

62906 К. **Основы химии крашения и отделки текстильных изделий.** Коккетт, Хилтон (Basic chemistry of textile colouring and finishing. Cockett Sydney Russell, Hilton Kenneth Arthur. London, National Trade Press, 1955, vii., 191 pp. ill., 21 sh.) (англ.)

62907 Д. **К изучению зависимости между химическим строением некоторых желтых и оранжевых кубовых красителей и их влиянием на фоторазрушение волокна.** Абрамова Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. текстильн. ин-т, М., 1956

62908 Д. **Получение чистых моноалкилсульфонатов с неразветвленными цепями определенной длины и испытание их пригодности для текстильной промышленности.** Кёрфер (Herstellung und textilchemische Prüfung von reinen, unverzweigten Monoalkylsulfonaten bestimmter Kettenlänge Koerfer Heinz Diss., Aachen Tech. H., 1953, 92 Bl. (Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1953, № 17, 1426 (нем.)

62909 П. **Способ крашения** (Procédé de teinture et produits conformes à ceux obtenus) [Standfast Dyers and Printers, Ltd]. Франц. пат. 1064728, 17.05.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 47 (франц.)]

Для предотвращения восстановления красителей, напр., для шерсти или ацетатного шелка, при крашении с последующим пропуском через ванну с расплавленным металлом, текстильный материал предварительно обрабатывают слабым окислителем, напр., *м*-нитробензолсульфонатом натрия, *п*-нитротолуол сульфонатом натрия, *о*-ванадатом натрия, $NaClO_3$ или $NaNO_2$. Окислитель может быть добавлен также в красильную ванну. О. С.

62910 П. **Крашение текстильных материалов.** Олпин, Джаксон (Colouration of textile materials. Olpin Henry C., Jackson Tom) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 506894, 26.10.54

Крашение текстильных материалов из простых и сложных эфиров целлюлозы (напр., ацетилцеллюлозы) состоит в пропитывании их р-ром кубозоля (I) в смеси воды и органич. р-рителя (напр., 50—75%-ном этиловом спирте), содержащей мочевину, а также тиоцианат (напр., 10—15% мочевины и ~3% тиоцианата). Пропитанная ткань запаривается, I разрушается с образованием кубового красителя на волокне и ткань снова запаривается. З. П.

62911 П. **Способ получения прочных окрасок и набивок, обработанных смягчающими средствами.** Фишер (Verfahren zur Herstellung weichmacherfester Färbungen und Drucke. Fischer Ernst) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Пат. ФРГ 889739, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11549 (нем.)]

Прочные окраски и набивки на текстильных изделиях из животных и растительных волокон, регенерированной целлюлозы, а также на бумаге и изделиях из нее, получают нанесением покрытий или пропиткой смягчающими полимеризующимися продуктами из виниловых соединений. В качестве красителей применяют нерастворимые в воде азокрасители, получаемые сочетанием диазосоединений из аминов общей ф-лы $H_2N—C_6H_4—CONHR$ (R — H, алкил, аралкил, арил или гидроарил; CON HR-группа, которая находится в мета-или пара-положении к аминогруппе; бензольный остаток может также содержать алкил, алкоксил или галоид) с ариламидами 2-нафтол-3-, 2-оксиантрацен-3-, 2-оксикарбазол-3-, 3-оксидифениленоксид-2-, 3-оксидифениленсульфид-2-или 7,8-бензокарбазол-3- окси- 2-карбоновой к-ты. При этом составляющие красителя не должны содержать никаких, способствующих растворению в воде групп, напр., карбоксильных или сульфогрупп. В. У.

62912 П. **Состав для печатания тканей.** Окамура (Resinous-dye printing agent for textiles. Okamura Seizo) [High Molecular Chemical Research Institute, Ltd]. Япон. пат. 2141, 21.04.54 [Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 3, 2088 (англ.)]

Состав для печатания тканей содержит смесь эмульсии 10 *г* поливинилацетата (степень замещения 30%) и 5 *г* бутилполиакрилата (степень замещения 30%) с р-ром 3 *г* продукта неполной конденсации 0,5 *г* малеинового ангидрида и $C_3H_5(OH)_3$ и 1 *г* $NH_2CONHCH_2OH$, 2 *г* растворимой меламиновой смолы, 0,5 *г* основного флавина, 4 *г* $BaSO_4$ и 15 *г* 30%-ного латекса. Смесь доводится водой до 100 *г*, наносится на ткань из искусств. волокна и нагревается 2 мин. при 150°. В. З.

62913 П. **Способ обработки текстильных и других материалов** (Process of treating textiles and other materials) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 723767, 9.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 256 (англ.)]

Для набивки и аппретирования применяют водн. р-р, содержащий органич. связующее в-во с мол. весом >200, имеющее несколько =NH или $—NH_2$-групп (напр., поливиниламин), в-во, образующее поперечные связи, содержащее несколько остатков, способных реагировать с NH -или NH_2-группами (напр., продукт присоединения 1 моля диизоцианата и 2 молей 1,3-дикетона), пигмент и, если требуется, загуститель, с последующей фиксацией нагреванием или щел. обработкой. О. С.

62914 П. **Усовершенствованный способ получения эфиров крахмала** (Perfectionnements relatifs á la préparation des éthers d'amidon et produits en résultant) [Corn Products Refining Co.]. Франц. пат. 1077145, 4.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 499 (франц.)]

Способ этерификации крахмала состоит в том, что его обрабатывают при 20—55° окисью алкилена, напр., окисью этилена или пропилена, в присутствии 0,025—0,10 моля катализатора, напр. NaOH или $Ca(OH)_2$. Этерификация происходит по глюкозидным связям крахмала, в таких условиях, что крахмал не желатинируется. Полученный продукт пригоден для аппретирования тканей. О. С.

62915 П. **Способ отделки тканей из целлюлозных волокон.** Рюменс, Бейдек (Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungen auf Textilien aus Zellulose. Rümens Wilhelm, Beideck Kurt) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919947, 8.11.54 [Textil Praxis, 1955, **10**, № 4, 400 (нем.)]

Ткани пропитывают одновременно р-рами метилольных производных низкомолекулярных уретанов, содержащих в молекуле несколько уретановых групп, и соединениями с несколькими реакционноспособными атомами H в присутствии к-т или соединений, реагирующих как к-ты при нагревании или в присутствии метилольных соединений. Одновременно могут быть добавлены водоотталкивающие в-ва или аппреты. Про-

питанная ткань высушивается и каландруется в горячем состоянии. Г. С.

62916 П. Обработка текстильных материалов. Финлейсон, Кук (Treatment of textile materials. Finlayson Donald, Cooke Albert W. M.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 508456, 21.12.54

Патентуется способ увеличения способности к удлинению пряжи, состоящей из отдельных непрерывных филаментарных волокон ацетилцеллюлозы и предварительно вытянутой более, чем в 7 раз. Способ состоит в том, что пряжа выдерживается в диэтилкетоне при 85—100° до тех пор, пока не произойдет значительное сокращение ее размеров, затем охлаждается в диэтилкетоне до т-ры <50° и затем промывается жидким углеводородом для удаления диэтилкетона. З. П.

62917 П. Пропитанные ткани (Tissus enduits) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1066258, 3.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 141 (франц.)]

Ткани из волокон линейных полиэфиров пропитывают р-ром продукта конденсации многоатомного спирта с многоосновной к-той или органич. полиизоцианата и затем, после удаления р-рителя, подвергают термич. обработке. Пропитанные ткани имеют приятное туше, пониженную способность к сминанию, устойчивы к действию к-т, оснований, р-рителей и моющих в-в, не разрушаются при нагревании, поглощают мало влаги и являются хорошими электрич. изоляторами. О. С.

62918 П. Отделка изделий из синтетических волокон с целью снижения образования ворса при носке (Procédé pour éviter que les chemises et autres articles de lingerie ne peluchent á l'usage) [Ets. Laurent.]. Франц. пат. 1084257, 18.01.54 [Ind. text., 1955, № 820, 219 (франц.)]

Изделия из полиамидных волокон, напр. из найлона (особенно рубашки) при носке часто покрываются ворсом в местах, подверженных трению. Предлагается погружать изделия из полиамидных волокон после крашения в разб. р-р полиамидной смолы в спирте или в смеси р-рителей. При этом все нити в изделии покрываются полиамидной пленкой, предохраняющей поверхность от образования ворса. Пленка оказывается прочной к стирке. Она может быть также нанесена на готовое изделие путем пульверизации р-ра полиамидной смолы или другими способами с последующим пропуском через нагретые валы. А. П.

62919 П. Улучшение качества трикотажных изделий из синтетических волокон (Procédé d'amelioration des proprietés de tricots en fibres synthetiques) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1077316, 5.11.54 [Teintex., 1955, **20**, № 6, 499 (франц.)]

Для уплотнения вязки трикотажных изделий из полиамидных, полиуретановых и полиакрилонитриловых волокон готовое изделие обрабатывают р-рами или суспензиями пленкообразующих полимеров, напр., полиакриловых или полиметакриловых эфиров, их сополимеров или их солей. К р-рам рекомендуется добавлять полигликоли или их водорастворимые производные и (или) анион- или катионактивные в-ва в качестве эмульгаторов. А. П.

62920 П. Усовершенствования в производстве многослойных тканей. Бихай (Perfectionnements apportes aux articles comprenant des tissus réunis par collage ou fusion. Bihaly Lajos) [Trubenised (Gt. Britain) Ltd]. Франц. пат. 1063650, 5.05.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 49 (франц.)]

Для получения тканей, состоящих не менее чем из двух слоев, соединенных между собой посредством склеивания или сплавления, применяют в качестве промежуточных слоев ткань, часть нитей которой состоит из термопластич. материала, напр., из полиэтилена с мол. весом >15000. Этот материал расплавляется при т-ре, не изменяющей другие нити, и приобретает способность склеивать. Эти термопластич. нити имеют круглое поперечное сечение, значительно большее, чем нетермопластич. нити. О. С.

62921 П. Способ получения искусственных холстов. Горс, Урье (Procédé de fabrication d'une nappe. Gorce Charles-Maxime, Houriet Léopold-Louis). Швейц. пат. 290859, 17.08.53 [Chem. Zbl., **125**, № 48, 11086 (нем.)]

На бесконечную ленту наносится эмульсия поливинилхлоридной смолы, затем ее смешивают с волокнами любой длины в электростатич. поле и проводят через камеру, обогреваемую паром, ИК-лучами или лучами с небольшой длиной волны, затем масса пропускается через каландры. Получают воздухо- и водонепроницаемый или проницаемый материал, который можно использовать для изготовления одежды, искусств. кожи и т. п. П. Ч.

62922 П. Крашение текстильных материалов из найлона. Хардинг (Dyeing nylon textile materials. Harding A. J. I.) [Maifoss, Ltd]. Англ. пат. 716637, 13.10.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 368, 86 (англ.)]

Для получения ровных и глубоких окрасок на плотном тканом или трикотажном полотне из найлона предлагается применять водорастворимый продукт конденсации мочевины или формальдегида с сульфокислотой ароматич. соединения, содержащего одну или несколько OH-групп, или водорастворимую соль этого продукта конденсации. Для многих красителей достаточно добавить указанный выравниватель в кол-ве 0,75% от веса найлона или 0,0025%, считая на красильный р-р. З П.

62923. П. Метод получения высокополимеров. Пюттер, Раб, Зукфюлль, Цервас (Verfahren zur Herstellung von Hochpolymeren. Pütter Rolf, Raab Hanz, Suckfüll Fritz, Zervas Paul) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 880485, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10850 (нем.)]

Для получения высокополимерных соединений, применимых в качестве загустителей и шлихтующих в-в, полимеры, содержащие группы, способные к образованию ониевых соединений, обрабатываются полифункциональными и монофункциональными алкилирующими в-вами. Напр., 119 *г* N-метилдиэтаноламина и 168 *г* гексаметилендиизоцианата нагревают в 800 *г* $C_6H_4Cl_2$ до 135°, после чего прибавляют 126 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в течение 20 мин. Выделяющуюся смолу р-ряют в воде до получения 1100 ч. вязкой жидкости, 220 ч. р-ра упаривают под вакуумом досуха, 56 ч. полученного остатка растворяют в 140 ч. CH_3OH и обрабатывают 1-дибромбутаном или 1,3-диметил-4,6-дихлорметилбензолом для получения продукта, растворимого в воде. М. А.

См. также: 61713, 62466, 62491, 62700, 62766, 62787, 62809, 63208, 63211, 63474, 63481, 63522

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

62924. Успехи фармацевтической химии и родственных наук. Грейнджер (Progress of pharmacy chemistry and allied sciences. Grainger H. S.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1954, **15**, № 176, 48—49 (англ.)

Достижения в области применения эмульгированных оснований мазей, в методах колич. определения четвертичных аммониевых солей и в изучении условий применения кортизона и кортикотропного гормона. Ю. В.

62925. О замене лекарственных средств. Томич (O zamjeni lijekova. Tomić Dragutin), Farmac. glasnik, 1955, **11**, № 3, 89—93 (хорв.; рез. нем.)

Обсуждение возможности замены лекарственных средств, не имеющихся в данное время в продаже. Ю. В.

62926. Аналоги амитиозона (тибона) из аралкилкетонов. Нобле, Беркхолтер (Amithiozone (Tibione) analogs from aralkyl ketones. Nobles W. Lewis, Burckhalter J. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. ed., 1953, **42**, № 3, 176—178 (англ.)

Описаны 18 тиосемикарбазонов, полученных из аралкилкетонов. Они обладают противотуберкулезным действием. Тиосемикарбазон *n*-хлорацетофенона in vitro в 4 раза активнее 4,4-диаминодифенилсульфона. Ю. В.

62927. Исследование препаратов из венгерской спорыньи. II. Получение чистого эргокристинина. Байер (A magyar anyarozs preparativ vizsgalála II. Tiszta ergokrisztinin előállítása. Bayer István), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 39—42 (венг., рез. русс., нем.)

Сопоставлены свойства алкалоидов спорыньи: эргокристинина (I) и эрготинина (II); установлено, что появляющееся при кристаллизации из спирта зеленое окрашивание свойственно II и отсутствует у очищ. I. При изомеризации спиртовой H_3PO_4 I очень быстро превращается в фосфат эргокристина; превращение же II в фосфат эрготоксина является более длительным процессом, дающим возможность отличать эти два в-ва друг от друга и определить загрязненность I. Последний из водн. пиридина образует кристаллы, содержащие 1 молекулу пиридина и, повидимому, являющиеся молекулярным соединением, позволяющим выделить I непосредственно из спорыньи. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 59483. В. У.

62928. Получение кристаллического капсаицина. Галь, Гомбкётё (Kristályos kapszaicin előállítása. Gál Istvan, Gombkötö Géza), Èlelm. ipar, 1955, **9**, № 10, 313—314 (венг.; рез. русс., англ., нем.)

Разработан новый метод получения капсаицина. Последний сам выкристаллизовывается из петролейно-эфирного экстракта растительных в-в и может быть выделен очень чистым. Н. М.

62929. Получение этилового эфира хаульмугровой кислоты. Гитиан, Палестину (Obtención de chaulmoograto de etilo a partir de aceite de chaulmoorga. Guitián Ramón, Palestino Renato), Ion, 1955, **15**, № 169, 425—429, 436 (исп.; рез. англ.)

Подробно описан способ получения этилового эфира хаульмугровой к-ты, удовлетворяющего требованиям фармакопеи, путем этерификации хаульмугрового масла спиртом и H_2SO_4, промывкой горячей водой, перегонкой в вакууме и промывкой р-ром NaOH или соды. Ю. В.

62930. Получение и исследование нафталанской эмульсии. Биск Т. В. Аптеч. дело, 1955, **4**, № 6, 6—8

Путем нейтр-ции к-т нафталанской нефти KOH без добавления эмульгаторов получена для бальнеотерапевтич. применения 10—30 %-ная эмульсия, которая высокодисперсна и стабильна. Дисперсность 10%-ной эмульсии 4—5 μ и выше. Эмульсия двойная, ее относительная вязкость при 20° от 0,010 до 0,0125 *пуаз* при содержании нефти 2—11%. Установлен избыток щелочности для образования прочных межфазных пленок и миним. повышение т-ры, облегчающее нейтр-цию к-т, но не разрушающее эмульсию. Ю. В.

62931. Производство декстрана для применения в клинике. Вулф, Меллис, Ломар, Хелман, Роговин, Уотсон, Слон, Хофрейтер, Фишер, Рист (Production of clinical-type dextran. Wolff I. A., Mallies R. L., Lohmar R. L., Hellman N. N., Rogovin S. P., Watson R. R., Sloan J. W., Hofreiter B. T., Fisher B. E., Rist C. E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2605—2610 (англ.)

Изучены условия частичного гидролиза и фракционирования декстрана, синтезируемого Leuconostoc mesenteroides NRRL B-742 и Streptobacterium dextranicum NRRL B-1254 с целью получения фракций декстрана, пригодных для инъекций; лабор. работа проверена на опытном з-де. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 33017. Ю. В.

62932. Новый завод антибиотиков в Сандвиче (Англия), — (Antibiotics new fermentation plant at Sandwich.—). Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1955, **16**, № 187, 46—48 (англ.)

Кратко описано произ-во террамицина (I) (окситетрациклина): приготовление среды для ферментации, ферментация, осветление и очистка. Приведены фотографии отдельных частей з-да. Сообщается, что I, помимо медицинского назначения, широко применяется в качестве добавки к пище животных (напр., свиней) для значительного ускорения их роста, причем на 1 *m* корма добавляется 10 *г* I. Ю. В.

62933. Десять лет производства пенициллина. Хастингс (Ten years of penicillin manufacture. Hastings J. J. H.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 369, 494—501 (англ.)

Обзор изменений в произ-ве пенициллина в Англии за 10 лет и влияние произ-ва антибиотиков на экономическую структуру фармацевтич. пром-сти. Ю. В.

62934. Химические способы определения антибиотиков. I. Колориметрическое определение дигидрострептомицина. Какэми, Арита (抗菌性物質の化學的定量法. 第 1 報. ジヒドロストレプトマイシンの比色定量法. 掛見喜一郎, 有田隆一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 2, 192—194 (япон.; резюме англ.)

Найдено, что стрептомицин и дигидрострептомицин (I) дают чувствительное оранжево-красное окрашивание с пентацианамминферроатом натрия и $K_3Fe(CN)_6$ в присутствии ацетона, причем соотношение между оптич. плотностью этого окрашивания и конц-ией I подчиняется закону Бера. Колориметрич. определение I в ряде торговых препаратов I, с сульфатом I в качестве стандарта, показало хорошее совпадение активности препаратов, определенной указанным методом и биологич. путем. Ю. В.

62935. Отходы от замачивания зерна как составная часть питательной среды микробиологической ферментации. Оберрехт (A kukoricalekvár mint a mikrobiológiai fermentációk táptalajalkatrésze. Oberrecht Bela), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 50—53 (венг.; рез. русс., нем.)

Концентрированная жидкость, получаемая после вымачивания зерна в первой стадии произ-ва крахмала, представляет собой ценную питательную среду при микробиологич. ферментационных процессах, благодаря удачному сочетанию и высокому содержанию белков, минер. солей и молочной к-ты, почти полностью обеспечивающему потребность плесневого гриба в C, N и неорганич. в-вах. Хорошо консервируется и может широко применяться в произ-ве различных антибиотиков. Ю. В.

62936. Экспериментальные исследования возможности использования дезодорирующих мыл для дезинфекции рук. Браусс (Experimentelle Untersuchungen zur Brauchbarkeit desodorierender Seifen zur Händedesinfektion. Brauss F. W.), Fette, Siefen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 8, 618—619 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

62937. К анализу барбиталей. Кайзер, Ланг (Zur Analytik von Barbitalen. Kaiser Hans,

Lang Walter), Österr. Apoth.-Ztg., 1955, **9**, № 36/37, 555—558 (нем.)

Для надежной идентификации производных барбитуровой к-ты (I к-та) в клинич. условиях предложен комбинированный метод хроматографии на бумаге и микроаналитич. определения кристаллич. комплексов, получаемых осаждением производных I реактивом, состоящим (в вес. ч.): Fe_2Cl_3 — 3,0, KJ — 3,0, 25%-ная HCl —1,0 и дистилл. воды —10. Описаны характерные свойства кристаллич. комплексов аллилизобутил-I, аллилизопропил-I, аллиламил-I, этил-(1-метилбутил)-I и этилкротил-I. Одновременно проведено хроматографирование этих производных I на бумаге с насыщ. водн. р-ром $Hg(NO_3)_2$ и смесью бутанола, хлф. и 25%-ного NH_3 (в отношении 3 : 3 : 4) в качестве р-рителя. Ю. В.

62938. Полярографическое определение атропина в смесях. Новотный (Polarografické stanovení atropinu ve směsích. Novotný B.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 9, 448 (чеш.; рез. русс., англ.)

Разработан полярографич. метод определения атропина в смеси с морфином и хлоридом никотиновой к-ты. Метод основан на нитровании атропина. Благодаря быстроте и точности определения он пригоден для серийного определения антропина. Н. М.

62939. Определение физических свойств образцов каменноугольного дегтя. Де-Мартин, Сир (A determination of the physical characteristics of coal tar samples. De Martin Iraida N., Cyr Gilman N.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. ed., 1953, **42**, № 3, 153—156 (англ.)

Исследование физ. свойств образцов каменноугольного дегтя, отвечающих требованиям Фармакопеи США, показало их различие в содержании смолы и совместимости с основаниями мазей. Предложено внести соответствующее дополнение в спецификацию Фармакопеи США. Ю. В.

62940. Вещества, содержащиеся в лекарственных растениях, и методы испытания растительных тинктур. Добавление к дополнительному тому гомеопатической фармакопеи. Шиндлер (Die Inhaltsstoffe von Heilpflanzen und Prüfungsmethoden für pflanzliche Tinkturen. Zugleich Beiträge zu einem Ergänzungsbuch für das Homöopatische Arzneibuch. Schindler H.), Arzneimittel-Forsch., 1954, **4**, № 11, 683—686 (нем.)

62941. Предложения к оформлению методов исследования для дополнения Германской Фармакопеи 6-го издания. Юнкман, Мерц (Gedanken zur Gestaltung von Prüfungsvorschriften für den Nachtrag zum DAB. 6. Junkmann Karl, Merz K. W.), Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 11, 445—450 (нем.)

942 П. Третичные аллиламины и их получение. Адамсон (Tertiary allylamines of therapeutic value and the production thereof. Adamson D. W.) [Wellcome Foundation Ltd]. Англ. пат. 702269, 13.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 97 (англ.)]

Предложены в качестве анальгетиков 3-метилэтиламино- и 3-диэтиламино-1,1-ди-(2′-тиенил)-бутен или их соли. Тиофен обрабатывают *н*-бутилатом Li в кипящем эфире, к смеси при —20° постепенно прибавляют р-р метилового эфира 2-метилэтиламинопропан-1-карбоновой к-ты в безводн. эфире, $C_8H_{17}O_2N$, т. кип. 75—76°/18 *мм* (получаемого взаимодействием при комнатной т-ре в течение 12 дней $CH_3CH = CHCOOCH_3$ с $NHCH_3$-C_2H_5 в CH_3OH). Полученный 3-метилэтиламино-1,1-ди-2′-тиенилбутан-1-ол ($C_{15}H_{21}ONS_2$), т. пл. 57—58°, дегидратируют нагреванием до 100° конц. HCl и лед. CH_3COOH в 3-метилэтиламино-1,1-ди-2′-тиенилбут-1-ен ($C_{15}H_{19}NS_2$), т. кип. 110—113°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 137—138°. Из 3-диэтиламино-1,1-ди-2′-тиенилбутан-1-ола $C_{16}H_{23}ONS_2$, т. пл. 75—76° (кислый оксалат, т. пл. 117—118°), получен соответствующий бут-1-ен, т. кип. 22—28°/0,03 *мм*; хлоргидрат ($C_{16}H_{21}NS_2$-HCl), т. пл. 152—153°. Ю. В.

62943 П. Антигистаминные соединения N′-бензил-N,N-диметилэтилендиамина. Сондерн, Брейвогел (N′-benzyl-N,N-dimethyl-ethylene-diamine antihistamine compounds. Sondern Clarence W., Breivogel Philip J.), [White Lab., Inc.], Канад. пат. 502148, 4.05.54

Соединения общей ф-лы $\underline{S — CH = CH — R} = C—$ — N(R″) — C_nH_{2n}— R′ (I) (R — трехвалентный N или метиновый радикал, R′—основной алкил, R″— бензилгалоид-, алкокси,- или алкилзамещ. в ядре бензил, а $n < 10$), получают конденсацией в-в ф-лы S —CH = = CH — R = C (R‴) с в-вами ф-лы $HN(R'')\overline{C_nH\ \ R'}$ (R‴ — галоид; R, R′ и R″ имеют указанные выше значения) при нагревании в присутствии дегидрогалоидирующих агентов. Патентуются также соли I, с в-вами кислотного характера, способными присоединяться к I. Ю. В.

62944 П. Способ получения соединений N-(2-формил-2 кетоэтил)-N-(арилсульфонил)-*n*-аминобензоила. Уэйсблат, Магерлейн, Ханз (Verfahren zur Herstellung von N-(2-Formyl - 2 - ketoäthyl)-N-(arylsulfonyl)-*p*-aminobenzoyl-Verbindungen. • Weisblat David Irwin, Magerlein Barney John, Hanze Arthur Raymond) [Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 907778, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1330—1331 (нем.)]

Промежуточные продукты синтеза фолевой к-ты.— Нагреванием 2, 3-оксидопропаналдиэтилацеталя с этиловым эфиром N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты в пиридине при 130—135° получают этиловый эфир N-(3,3-диэтокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (I), т. пл. 91—94°. I окисляют CrO_3 в CH_3COOH в этиловый эфир N-(3,3-диэтокси-2-кетопропил) N-(*n* - толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (II), Из II и разб. HCl в CH_3OH при 60° образуется этиловый эфир N-(2-формил-2-кетоэтил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (III). Нагреванием I с разб. HCl и CH_3OH при 60° получают этиловый эфир N-(2-формил-2-оксиэтил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (IV). III образуется при нагревании IV с ацетатом Cu^{2+} в CH_3OH при 60°. Нагревание этилового эфира N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты с эпихлоргидрином и пиридином при 135° дает этиловый эфир N-(3-хлор-2-оксипропил)-N-(*n* - толуолсульфонил)-*n* - аминобензойной к-ты (V). Обработкой V $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH и H_2SO_4 получают этиловый эфир N-(3-хлор-2-кетопропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (VI), т. пл. 106—113°. Кипячение VI с $BaCO_3$ в разб. ацетоне дает этиловый эфир N-(3-окси-2-кетопропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*—аминобензойной к-ты (VII), который нагреванием с ацетатом Cu^{2+} в разб. CH_3OH при 60° образует III. Из III и 2,4,5-триамино-6-оксипиримидиндигидрохлорида и ацетата Na в лед. CH_3-COOH при нормальной т-ре получают этиловый эфир N-[(2-амино-4-окси-6-птеридил)-метил-] N- (*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (VIII). Обработкой VIII HBr и фенолом в лед. CH_3COOH при нормальной т-ре получают этиловый эфир N-[(2-амино-4-окси-6-птеридил)-метил] -*n*-аминобензойной к-ты (IX), активный против *Streptococcus faecalis* R. обработкой хлоргидрата диэтилового эфира *l*-(+)-глутаминовой к-ты N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоилхлоридом и триэтиламином в этилендихлориде при 10—20° получают диэтиловый эфир N′-[N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-амино-

бензоил]-*l*-глутаминовой к-ты (X), т. пл. 124—126°. При нагревании X с 2,3-оксидопропаналдиэтилацеталем и пиридином при 145—150° образуется диэтиловый эфир N′-[N-(3,3-диэтокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил]-*l*-глутаминовой к-ты (XI), $n^{30}D$ 1,527. Окисление XI CrO_3 в лед. CH_3COOH дает диэтиловый эфир N′-[N-(3,3-диэтокси-2-кетопропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*- аминобензоил]-*l*-глутаминовой к-ты (XII). Кипячением XII с разб. HCl в CH_3OH получают диэтиловый эфир N′-[N-(2-формил-2-кетоэтил)-N-(*n*-толуолсульфонил)- *n*- аминобензоил)-*l*-глутаминовой к-ты (XIII). Кипячение XI с разб. CH_3OH и HCl дает диэтиловый эфир N′-[N (2-формил-2-оксиэтил)-N-(*n*-толуолсульфонил) - *n* - аминобензоил] - *l* - глутаминовой к-ты (XIV). XIII образуется при нагревании XIV с разб. CH_3OH и ацетатом Cu^{2+} при 60°. Кипячением эпихлоргидрина с ацетатом K и K_2CO_3 получают 2,3-эпоксипропилацетат (XV), т. кип. 82—84°/40 *мм*, n^{20} *D* 1,4201. Нагревание диэтилового эфира N′-[N′-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил]-глутаминовой к-ты с XV и пиридином при 145—150° приводит к образованию N′-[N-(3-ацетокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил]-глутаминовой к-ты (XVI), масло, $n^{45}D$ 1,5396. Окисление XVI CrO_3 в смеси CH_3COOH и CH_3CH_2COOH при охлаждении дает диэтиловый эфир N′-[N-(3-ацетокси-2-кетопропил)-N- (*n*-толуолсульфонил) -*n*- аминобензоил) - глутаминовой к-ты (XVII). Кипячением XVII с *n*-толуолсульфокислотой в спирте получают диэтиловый эфир N′-[N-(3-окси-2-кетопропил)-N-(*n*-толуолсульфонил) -*n*-аминобензоил] - глутаминовой к-ты (XVIII), α^{25} — 18° (сп.). Кипячение XVIII с ацетатом Cr^{+3} и *n*-толуолсульфокислотой в спирте или с ацетатом Cu^{+2} в CH_3OH дает XIII. Нагреванием диэтилового эфира N′-[N-(*n* - толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил] - *l*-глутаминовой к-ты с 1,2-эпокси-2-метоксипропаном и пиридином при 145—150° получают диэтиловый эфир N′-[N-(3-метокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*- аминобензоил] -*l*-глутаминовой к-ты (XIX), $n^{50}D$ 1,538. Окисление XIX CrO_3 и лед. CH_3COOH дает диэтиловый эфир N′-[N-(3-метокси-2-кетопропил) - N-(*n*-толуолсульфонил) -*n*-аминобензоил]-*l*-глутаминовой к-ты (XX), т. пл. 82—84°, n^{26} *D* 1,5440. Кипячением XX с ацетатом Cr^{3+} и *n*-толуолсульфокислотой в спирте получают XIII. При обработке XIII 2,4,5-триамино-6-оксипиримидиндигидрохлоридом и ацетатом Na в лед. CH_3COOH при нормальной т-ре без доступа воздуха образуется диэтиловый эфир N′-{N-[(2-амино-4—окси-6-птеридил)-метил -N-(*n*-толуолсульфонил) -*n*-аминобензоил - *l*-глутаминовой к-ты (XXI). Бромгидрат этилового эфира птероилглутаминовой к-ты получают обработкой XXI HBr и фенолом в лед. CH_3COOH и превращают его действием NaOH в CH_3OH в этиловый эфир птероилглутаминовой к-ты, активный против *Lactobacillus cas i.* Ю. В.

62945 П. Соли ди-вторичного-алкил-диалкиламмония. Робинсон (Di-sec-alkyl-dialkylammonnium salts and processes for preparing the same. Robinson Richard A,) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2692285, 19.10.54

Патентуются терапевтически приемлемые соли четвертичного аммония общей ф-лы $(CH_3CHR')_2N(X)$-(R)(C_2H_5), где R и R′— алкилы, содержащие ⩽2 атомов C, а X — один эквивалент аниона. Ю. В.

62946 П. Кристаллические соли четверичного менафтиламмония. Тесоро, Уэйкман (Crystalline menaphthyl quaternary ammonium salts. Tesoro Giuliana C., Wakeman Reginald L.) [Onyx Oil and Chemical Co.]. Пат. США 2680769, 8.06.54

Патентуются кристаллич., негигроскопич., бактериологически активные хлориды *н*-алкилдиметил-α-менафтиламмония, в которых алкилы содержат 10—14 атомов C. Ю. В.

62947 П. Соединения сульфамида, обладающие терапевтическими свойствами. Жиродье (Sulphonamido compounds having therapeutic properties. Giraudier R. de M.). Англ. пат. 695055, 5.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 2, 109 (англ.)]

Сульфамид, описанный в англ. пат. 603220, обрабатывают фталевым ангидридом в среде инертного р-рителя и получают производное фталамида, применяемого в качестве терапевтич. агента, напр. против *B. coli* и др. Р-р 300 *г* фталевого ангидрида в 3000 *г* уксусной к-ты прибавляют к 7480 *г* уксусной к-ты, содержащей 748 *г* *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHC_6H_4J$-*n*′, смесь кипятят до просветления, охлаждают и получают *n*-(*o*′-карбоксибензамид) -бензолсульфон - N -(*n*″- иодфенил)-амид. Ю. В.

62948 П. Способ получения изоникотиновой кислоты (Procédé de préparation de l'acide isonicotinique) [Lepetit S. P. A.]. Франц. пат. 1080741, 13.12.54 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 8, 491 (франц.)]

Для получения изоникотиновой к-ты смесь 1 моля алкилпиридина C_5H_4RN (R — низший алкил, напр., CH_3 или C_2H_5) и 0,5—2 молей щелочи в 10—20 объемах воды обрабатывают $KMnO_4$, в кол-ве несколько большем теоретич., при 60—90° 1—6 час., затем реакционную смесь нагревают 30—60 мин. при 100°, фильтруют при 60—80°, осадок обрабатывают 1—2 объемами кипящей H_2O, вновь фильтруют при 70—80° и объединенный фильтрат по охлаждении подкисляют минер. к-той до pH 2—3,5. В качестве алкилпиридинов можно применять γ-пиколин или γ-этилпиридин. И. Г.

62949. П. Способ получения терапевтически ценного соединения ряда хинолина (Verfahren zur Herstellung einer therapeutisch wertvollen Verbindung der Chinolinreihe) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 299107, 299108, 2.08.54 [Chimia, 1955, 9, № 1, 24 (нем.)]

Ароматические амины конденсируют с α-ацил-γ-бутиролактонами с отщеплением воды и обрабатывают образующиеся кетимиды сильно действующими конденсирующими в-вами; при действии тиомочевины образуются соответствующие производные тиофена. Ю. В.

62950 П. 3-сульфаниламидо-6-замещенный-пиридазин Кларк (3-sulfanilamido-6-substituted pyridazines and method of preparing the same. Clark Joe H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2.712.012, 28.06.55

Патентуются соединения общей ф-лы N = C($NHSO_2$-C_6H_4-*n*-NH_2)—CH = CH — C(OR) = N, где R — низший алкил, фенилалкил-(низший) или фенил. Н. М.

62951 П. Способ получения пирролидиноалкилфенотиазинов. Хантер, Рид (Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidinoalkylphenothiazinen. Hunter James Hardin, Reid William Bradley) [Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 916168, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3204—3205 (нем.)]

Пирролидиноалкилфенотиазины общей ф-лы (I) (R′ — H или алкил; R″ — H или метил) получают конденсацией галоидных пирролидиноалкилов или их галоидгидратов с фенотиазином (II) в присутствии щел. конденсирующих средств (щел. металлы, их амиды, гидриды, гидроокиси, карбонаты) или с щел. солями II в жидком ароматич. углеводороде. II и 1-(2′,4′-диметилпирролидино)-2-хлорпропан нагревают 2 часа в присутствии $NaNH_2$ и сухого толуола и получают хлоргидрат N-[β-(2,4 диметилпирролидино)-пропил] -II, т. пл. 249—250° (из изопропилового сп.). Аналогично полу-

чают из **II** и β-(2,4-диметилпирролидино)-этилхлорида N-[β-(2,4-диметилпирролидино)-этил]**II**, т. пл. 160—162°; хлоргидрат N-[β-(2,5-диметилпирролидино)-этил]-**II**, т. пл. 194—196° (из изопропилового спирта + изопропилового эфира); оксалат N-(β-пирролидинопропил)-**II**, т. пл. 181° (разл.); хлоргидрат его, т. пл. 192,5—194° (из ацетона + изопропиловый эфир); N-[β-(2,5-диметилпирролидино)-пропил]-**II**, т. пл. 102—103° (из сп.); хлоргидрат N-(β-пирролидиноэтил)-**II**, т. пл. 196—197° (все т-ры не исправлены). Полученные в-ва пригодны в качестве противосудорожных и антигистаминных средств. В. У.

62952 П. Терапевтически ценные производные фентиазина и способ их получения. Г а й о, Г о д е ш о н (Therapeutically valuable phenthiazine derivatives and processes for their production. G a i l l i o t P a u l, G a u d e c h o n J a c q u e s) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Paulenc]. Канад. пат. 506006, 21.09.54

Применяемый для устранения тошноты, возникающей при движении, 8-хлортеофиллинат 10-(3′-диметиламинопропил)-хлорфентиазина (хлоргидрат, т. пл. 179—180°, пикрат, т. пл. 172—173°), в котором атом Cl находится в положении 1 или 3 фентиазинового ядра, получают р-цией при повышенной т-ре 8-хлортеофиллина с эквимолекулярным кол-вом 10-(3′-диметиламинопропил)-хлорфентиазина, в котором атом хлора находится в положении 1 или 3 фентиазинового ядра. Ю. В.

62953 П. Бактерицидные соединения и способ их получения (Nouveaux composés bactéricides et procédé pour leuir préparation) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1081551 21.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 8, 491 (франц.)]

Названные соединения получают р-цией третичных аминов общей ф-лы RN(R′OH)R″OH с бензилирующими агентами ф-лы R‴— CH_2 — X или — соединений ф-лы R‴— CH_2N(R′OH) (R′OH) с соединением ф-лы RX (R — алифатич. остаток с высоким мол. весом, углеродная цепь которого может быть прервана гетероатомами, напр. атомами S, амидогрупп или эфиров, отделенными от четвертичного атома азота не менее чем 2 атомами C; R′ и R″ — 2-валентные алифатич. остатки с короткой цепью, в которых углеродная цепь также может быть прервана гетероатомами; R‴ — бензольное кольцо, которое может быть замещено; X — анион. И. Г.

62954 П. Способ получения азометиновых соединений фталевых альдегидов. Ш м и д т, Б е н и ш, М и ц ш (Verfahren zur Herstellung von neuen Azomethinverbindungen der Phthalaldehyde. S c h m i d t H a n s, B e h n i s c h R o b e r t, M i e t z s c h F r i t z) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 910648, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6543 (нем.)]

Азометиновые соединения фталевых альдегидов получают р-цией обмена монотиосемикарбазонов фталевых альдегидов с аминосоединениями, которые содержат группы, сообщающие растворимость или со своей стороны обладают терапевтич. действием. Взаимодействием монотиосемикарбазона терефталевого альдегида (**I**) с 4-аминобензальтиосемикарбазоном в CH_3OH получают соединение ф-лы $H_2NCSNHN = CH — C_6H_4$-*n*-N = =CH—C_6H_4 -*n*-CH=NNHCSNH_2, представляющее собой желтый порошок, разлагающийся при т-ре >260°. Получены также азометины из **I** и аминоантипирина, т. пл. ∼ 251°, 4-аминобензолсульфонамида, спекается при т-ре ∼ 250° аллиламина, т. пл. ∼ 175°, *n*-аминоацетанилида, т. пл. ∼239° (с разл.). Обладают антибактериальным действием, особенно против туберкулезных палочек. Ю. В.

62955 П. Способ получения иодполивинилпирролидона путем смешения сухих компонентов. Б е л л е р, Х о с м е р (Process for the preparation of iodinepolyvinylpyrrolidone by dry mixing. B e l l e r H a n s, H o s m e r W i l l i a m A u s t i n) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2706701, 19.04.55

Устойчивый препарат иодполивинилпирролидона получается смешением иода с порошком поливинилпирролидона и нагреванием смеси до тех пор, пока в ней не установится отношение свободного иода к иону иода в полученном препарате, равное 2 : 1. Ю. В.

62956 П. Производные морфина (Morphine derivatives) [Les Laboratories Dausse]. Австрал. пат. 165496, 20.10.55

Способ получения эфиров морфина общей ф-лы. (**I**) (R′ и R″— алкилы, содержащие менее 4 атомов C или образующие с атомом N гетероциклич. кольцо) путем взаимодействия соли щел. металла морфина с галоидопроизводными общей ф-лы R′ (R′)NCH_2CH_2X (X — галоид) в безводн. среде в присутствии сп. как р-рителя. Ю. В.

62957 П. Способ получения оптически деятельного 3-метокси-N-метилморфинана и его солей. Ш н и д е р, Г р ю с н е р (Process for the preparation of optically active 3-methoxy-N-methyl morphinans and salts thereof. S c h n i d e r O t t o, G r ü s s n e r A n d r e) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2676177, 20.04.54 [Chem. Abstrs. 1955, 49, 6325 (англ.)]

Водный р-р 21,2 ч. *l*-3-окси-N-метилморфинана (**I**) (**I** получен по швейц. пат. 278410) подщелачивают NH_3, экстрагируют смесью C_6H_6 и C_4H_9OH (1 : 1). Растворяют остаток в 400 объемн. ч. $C_6H_5CH_3$ и 125 объемн. ч. отгоняют- 2,25 ч. Na в 25 объемн. ч. CH_3OH прибавляют к 17,2 ч. хлорида фенилтриметиламмония (**II**), растворенного в 25 объемн. ч. CH_3OH, и отделяют NaCl. Смешивают р-ры **I** и **II** и нагревают до тех пор, пока в дистиллате будет только $C_6H_5CH_3$. Из реакционной смеси выделяют *l*-3-метокси-N-метилморфинан (**III**), т. пл. 108—111° [$\alpha^{20}D$] 49,3 (с 3, C_2H_5OH); **III**-HBr, т. пл. 124—126°, [$\alpha^{20}D$] — 26,3 (с 3, H_2O); **III**-HJ, т. пл. 125—127°; **III** = CH_3J, т. пл. 239—240°. Аналогичным образом *d*-3-окси-N-метилморфинан и *d*, *l*-3-окси-N-метилморфинан можно превратить соответственно в *d*-3-метокси N-метилморфинан (**IV**) и *d*,*l*-3-метокси-N-метилморфинан (**V**), т. пл. 81—83° (**V** = HBr , т. пл. 92—94°). Р-р 15 ч. *d* = [CH(OH)COOH$]_2$ и 27,1 ч. **V** в 150 объемн. ч. горячего спирта охлаждают, в р-р вносят затравку *d*-тартрата-**IV** и получают **IV**-*d* [CH-(OH)COOH$]_2$-H_2O, т. пл. 195—196°, [$\alpha^{20}D$] 30,6 (с 1,5, H_2O), из которого можно получить **IV** (т. пл. 108—109°) и **IV** = HBr (т. пл. 122—124° [$\alpha^{20}D$] 27,6 (с 1,5, H_2O). Ю. В.

62958 П. Соли теофиллина. Д е л м а р, М а к а л л у м (Theophylline salts. D e l m a r G e z a S., M a c a l l u m E r n e s t N e i l) [Delmar Chemicals Ltd]. Пат. США 2678311, 11.05.54

Взаимодействием четвертичного основания общей ф-лы $[(R)_2R'N(OH)]_2 = (CH_2)_n$ (**I**) с производным ксантина общей ф-лы (**II**)

CON (R) COCN (R″) C (R‴)
N (R) —— C —— N H

и выделением из продуктов р-ции получают соли производных ксантина общей ф-лы **I** [**II**$]_2$, где R — метил, R′— метил или этил, R″ — H или CH_2COOH, а R‴— H, Cl, или Br. Ю. В.

62959 П. Соли 8-галоидтеофиллина и щелочные соли аминокислот. Х о л б е р г, Г р о т (Salts of 8-halotheophylline and alkali metal salts of amino acids. H o l b e r t J a m e s M., G r o t e I r v i n e W.) [The Chattanooga Medicine Co.]. Пат. США 2711409, 21.06.55

Терапевтический препарат, состоящий из равномолекулярных кол-в соли 8-галоидтеофиллина (галоид —

Br или Cl) и щел. соли алифатич. аминокарбоновой к-ты, напр. аланина, глицина или глутаминовой к-ты. Ю. В.

62960 П. Способ получения витамина А и промежуточных продуктов его синтеза. Хамфлетт, Бернесс (Method of making vitamin A and intermediates formed thereby. Humphlett Wilbert J., Burness Donald M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2676990, 27.04.54

Взаимодействием β-ионона с галоидным пропаргилом в присутствии Zn или Mg, активированного Hg, получают 4-метил-4-окси-6-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)-гекс-5-ен-1-ин, конденсируют последний с 4,4-диалкокси-2-бутаноном с образованием 1,1-диалкокси-3,7-диметил-3,7-диокси-9-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)-нона-8-ен-4-ина (I частичным гидрированием ацетиленовой связи I превращают его в 1,1-диалкокси-3,7-диметил-3,7-диокси-9-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)-нона-4,8-диен, который дегидратацией и гидролизом, с последующей обработкой полученного продукта основанием, превращают в витамин А — альдегид; последний восстанавливают в витамин А-спирт. Ю. В.

62961 П. Способ получения витамина А и промежуточных продуктов. Хамфлетт (Method of making vitamin A and intermediates formed thereby. Humphlett Wilbert J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2676992, 27.04.54

Предложен способ получения витамина А взаимодействием диалкилацеталя ацетоацетальдегида с ацетилидом с образованем карбинола ряда ацетилена ф-лы $HC{\equiv}C{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH(OR)_2$, где R — алкил, конденсацией карбинола с альдегидом ф-лы

$$\overline{CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2C}(CH_2-CH=C(CH_3)-CHO)=\underline{C(CH_3)},$$

причем образуется 3,6-диолацеталь общей ф-лы (I).

$$(CH_3)_2C_6H_6(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH(OH){-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH(OR)_2 \quad I$$

Частичным гидрированием ацетиленовой связи I получают соответствующий 3,6-диолацеталь олефинового ряда (II), дегидратацией II и гидролизом ацетальной группы в альдегидную с помощью к-ты, способной ионизироваться, получают витамин А-альдегид, который действием основного восстановителя переводят в витамин А-спирт. Ю. В.

62962 П. Стабилизированные препараты витамина А. Бауэрнфейнд, Магид (Stabilized vitamin A compositions. Bauernfeind Jacob Christopher, Magid Louis) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2708628, 17.05.55

Препарат состоит из смеси эфира, полученного из витамина А и жирной к-ты, и N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамина как стабилизатора вышеуказанного эфира. И. Г.

62963 П. Способ получения пилюль и таблеток витамина А. Хикман (Process for preparing vitamin pills or tablets and products. Hickman Kenneth C. D.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 500326, 2.03.54

Для получения пилюль и таблеток, содержащих витамин А с повышенной устойчивостью последнего при хранении, пилюли или таблетки из пористого материала погружают полностью или частично в неразбавленный концентрат витамина А, полученный перегонкой в высоком вакууме жира печени рыб, и выдерживают до тех пор, пока не впитается достаточное кол-во концентрата. Ю. В.

62964 П. Получение солей витамина B_1 с помощью ионообменных смол. Хау, Тишлер (Preparation of salts of vitamin B_1 by use of ion exchange resins. Howe Eugene E., Tishler Max) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 501311, 6.04.54

Способ получения соли I (I — витамин B_1) путем взаимодействия водн. р-ра другой соли I с полиаминоформальдегидной анионообменной синтетич. смолой (ПАФ), содержащей те анионы, которые должны войти в состав получаемой соли I; после обмена анионами водн. р-р отделяют от смолы и выделяют из него желаемую соль I. Напр., 20%-ный водн. р-р бромгидрата тиаминбромида при pH∼ 0,5 пропускают через колонку с ПАФ, содержащую ион Cl; после протекающего в колонке анионообмена получают 20%-ный водн. р-р хлоргидрата тиаминхлорида (II), из которого выделяют чистый II; колонку промывают водой для извлечения оставшихся солей I, после чего пропускают через колонку р-р, содержащий ионы Cl, получая снова ПАФ, содержащую Cl-ионы, и пропускают через нее промывную воду, превращая содержащийся в ней бромгидрат тиаминбромида в II, который выделяют из водн. р-ра и повторяют описанный цикл. Аналогично, пользуясь ПАФ, содержащей ацетатные анионы, получают уксуснокислую соль тиаминацетата. Ю. В.

62965 П. Способ выделения веществ, содержащих витамин B_{12}. Фелпс, Маллер, Мак-Кормик (Method of recovering vitamin B_{12} material. Phelps Allen Spencer, Muller Siegfried A., McCormick Robert D.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2694667, 16.11.54

Смесь в-в, содержащих витамин B_{12} (I) с загрязняющими его твердыми примесями, обрабатывают галоидгидрином (напр. бромгидринами или хлоргидринами, содержащими 2—4 атома С и атом С, замещенный ОН-группой, связанный с атомом С, замещенным галоидом), избирательно растворяющим I, отделяют от нерастворимых примесей и выделяют I из р-ра в галоидгидрине. Ю. В.

62966 П. Производственный способ получения стабильного водного раствора цианкобаламина (Витамин B_{12}). Безансон (Procédé de fabrication industrielle de solution aqueuse stable de cyanocobalamine. Besancon J. L. E.). Франц. пат. 1088649, 9.03.55 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 8, 492 (франц.)]

Способ состоит в полном удалении из р-ра цианкобаламина, растворенного в нем O_2, сохранении р-ра в запаянных ампулах и тиндализации его в атмосфере инертного газа. И. Г.

62967 П. Способ регенерации витамина B_{12} из его растворов. Шеэ (Procédé de récupération de la vitamine B_{12} à partir de ses solutions. Chaiet Louis) [Merck and Co. Inc.]. Франц. пат. 1088752, 10.03.55 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 492 (франц.)]

Раствор, содержащий витамин B_{12} и имеющий pH ∼2—3, пропускают через катионообменную смолу, находящуюся почти полностью в Н-форме. Обменная емкость смолы обязана СООН-группам. Адсорбированные в указанных условиях витаминные в-ва группы B_{12} вымывают из смолы водн. р-ром щелочи. И. Г.

62968 П. Способ выделения витамина B_{12} и веществ, подобных витамину B_{12}, из монтмориллонитного адсорбента. Кьютош, Хьюи, Малколмсон (Process for recovering vitamin B_{12} and vitamin B_{12}-like substances from a montmorillonite adsorbent. Kutosh Stephen Hughey George B., Malcolmson Robert S.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 505657, 7.09.54

Способ выделения в-в с активностью витамина B_{12} из монтмориллонитных адсорбентов (бентонит, фулеровская земля) заключается в вымывании активного в-ва путем тесного контактирования адсорбата с водн. р-ром цианидов или тиоцианатов при pH 7—9. О. М.

62969 П. Химические процессы. Денкуол-Хьюи, Кьютош (Chemical processes. Denkewalter Robert G., Hughey George B., Kutosh Stephen) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 505659, 7.09.54

Ферментационная жидкость содержащая витамин B_{12}(I) и подобные ему в-ва, обрабатывают твердым 2, 4, 5-трихлорфенолом (II), извлекающим I; полученный экстракт растворяют в ацетоне и смешивают с водой и с органич. р-рителем, не смешивающимся с водой, растворяющим II и не растворяющим I, напр. с CCl_4, таким образом получают слой водн. р-ра I. Ю. В.

62970 П. Способ получения правовращающей пантотеновой кислоты. Кун, Виланд (Verfahren zur Gewinnung von rechtsdrehender Pantothensäure. Kuhn Richard, Wieland Teodor) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 885848, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 50, 11495 (нем.)]

Правовращающую-I (I—пантотеновая к-та) получают из *dl*-I, солей I или эфиров I превращением в соль хинина, фракционированной кристаллизацией последней и расщеплением оптически активной соли хинина. К водн. р-ру 2 *г* *dl*-I прибавляют $Ba(OH)_2$ до pH 8,5 и приливают водн. р-р сульфата хинина до полного осаждения Ba. Водн р-р выпаривают в вакууме и экстрагируют ацетоном. Многократной фракционированной кристаллизацией из ацетона получают соль хинина и + — I, как более легко растворимую компоненту. Свободную + — I получают расщеплением соли хинина и + — I с помощью $Ba(OH)_2$ и последующей обработкой H_2SO_4, $[\alpha]^{22}D + 19{,}2°$. Ю. В.

62971 П. Эфиры витамина D_3 (Vitamin D_3 esters) [A. Wander A.-G.]. Австрал. пат. 164083, 164084, 28.07.55

Патентуется способ получения физиологически активных эфиров I (I — витамин D_3), взаимодействием р-ра аморфного I в третичном амине с галоидангидридом или ангидридом насыщ. алифатич. монокарбоновой к-ты, причем после этерификации эфир I выделяют в кристаллич. форме (пат. 164083). Модификация способа заключается в том, что аморфный I вводят в р-цию непосредственно с ангидридом насыщ. алифатич. монокарбоновой к-ты (пат. 164084). Ю. В.

62972 П. Способ разделения смесей токоферолов. Куэйф (Method of separating mixtures of tocopherols. Quaife Mary L.) [Eastman Kodak Co.], Канад. пат. 500510, 9.03.54

Предложен способ разделения смеси токоферолов, содержащей β-, γ и δ-токоферолы, друг от друга и от содержащихся в смеси примесей и разделения смеси β, γ-и δ-токоферолов с незамещ. положением в ароматич. кольце от смеси токоферолов путем нитрозирования смеси, хроматографического разделения нитрозопроизводных, гидрирования по отдельности нитрозопроизводных для восстановления их в амины. Полученные амины порознь диазотируют и регенерируют названные токоферолы нагреванием диазониев в присутствии гипофосфорной к-ты. Ю. В.

62973 П. Препараты витаминов. Миллер (Vitamin compositions and method of preparing them. Miller Henry C.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 501294, 6.04.54

Жидкий препарат поливитаминов состоит из витамина B_1 и одного из производных I или солей I (никотиновая к-та — I): хлоргидрата амида I, бромгидрата амида I, нитрата амида I, хлоргидрата I, бромгидрата I или нитрата I. Ю. В.

62974 П. Получение витаминных препаратов (Perfectionnements apportés aux procédés de préparation d'une composition de vitamines) [U. S. Vitamin Corp.]. Франц. пат. 1028758, 27.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5812 (нем.)]

Вещество, содержащее витамин, не содержащее жира, растворимое в липоидах и нерастворимое в воде, растворяют в водн. р-ре оксиполиоксиэтиленового эфира, содержащего 10—150 оксиэтиленовых групп на молекулу. Подобными эфирами являются, напр. окси-10-оксиэтиленлауриловый эфир, окси-105-оксиэтиленлауриловый эфир и окси-20-оксиэтиленцетиловый эфир. Полученные таким путем р-ры витаминов смешиваются с водой в любых отношениях и образуют устойчивые и прозрачные растворы. Ю. В.

62975 П. Препараты витаминов. Колдуэлл (Vitamin preparation. Caldwell Archie L.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 500355, 2.03.54

Патентуется сухой порошкообразный препарат, содержащий растворимый в масле витамин. Он состоит из смеси не менее 1—2 ч. сухого геля пектина, 1—6 ч. гидролизата крахмала, по крайней мере частично растворимого в воде, и ∼1 ч. маслянистого, содержащего витамин материала, неразделимо распределенного между пектином и углеводом. В частности, назван препарат, содержащий витамин А, характеризующийся сохранением своей активности. Ю. В.

62976 П. Стероидные гормоны (Steroid hormones) [Schering A.-G.]. Австрал. пат. 162636, 12.05.55

Предложен способ получения препаратов стероидных гормонов весьма высокой конц-ии для инъекций, путем превращения этих гормонов в производные или смеси производных, обладающие столь низкой т-рой плавления, что их можно инъицировать как таковые или после добавления небольших кол-в разбавителей без теплового поражения клеточных тканей. Ю. В.

62977 П. Способ введения оксигруппы в положение 11 стероидов. Джинлоз, Хектер, Пинкус, Шенкер (Chemical method for introduction of 11-hydroxyl substituents into steroids Jeanloz Roger, Hechter Oscar, Pincus Gregory, Schenker Victo) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2676904, 27.04.54

Патентуется способ введения OH-группы в положении 11 в стероид, содержащий метиленовую группу в положении 11 путем смешивания этого стероида с кашкой, приготовленной из коры надпочечников и обработки полученной смеси кислородом. Ю. В.

62978 П. Способ иодирования кетостероидов и образующиеся продукты. Бак, Клинтон (Process for iodinating ketosteroids and products produced thereby. Buck Johannes S., Clinton Raymond O.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2678932, 18.05.54

Предложен способ иодирования в α-положение к кетогруппе кетостероидов, при α-углеродном атоме которых содержится не менее 2 атомов H, путем нагревания указанного кетостероида при 50—150° с элементарным J и избытком эпоксида ф-лы $ROCH_2CH — CH_2 — O$ (R —углеводородный радикал, содержащий 1—8 атомов C) в среде безводн. полярного р-рителя, инертного по отношению к J и эпоксидам. Ю. В.

62979 П. Способ получения эфира 7-дегидростерола из эфира 7-галоидстерола. Бёйсман (Method of preparing 7-dehydrosterolester from 7-halogenesterolester. Buisman Jan A. K.) [N. Y. Philips Gloeilampenfabrieken]. Канад. пат. 501907, 27.04.54

Эфиры 7-дегидростерола, в частности эфиры 7-дегидрохолестерина, получают отщеплением галоидгидратов от эфиров 7-галоидстерола с помощью третичных аминов, напр., 2,4,6-триметилпиридина или 2, 3, 6-триметилпиридина или их смеси, которая не должна содержать вредных примесей гомологов пиридина. Ю. В.

62980 П. Способ получения эфира тестостерона. Отт (Verfahren zur Herstellung eines Testosteronesters. Ott Arnold Charles) [Upjohn Co.]. Пат. ФРГ

896805, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10542 (нем.)]

Тестостерон-β-циклопентилпропионат (I), т. пл. 101—102°; $[\alpha]^{28}D + 76,4°$ (хлф), получают взаимодействием тестостерона с β-циклопентилпропионилхлоридом в пиридине. Р-р I в масле или тиксотропный гель I являются препаратами с длительным действием тестостерона. Ю. В.

62981 П. Способ получения производных кортизона. Бернстейн, Лителл (Method of preparing cortisone derivatives. Bernstein Seymour, Littell Ruddy) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2700666, 25.01.55

Δ^5-прегнен-17α, 21-диол-3,11-20-трион-3,20-диалкиленкеталь (I) получают окислением CrO_3 в щел. среде Δ^5-прегнен-11α,17α,21-триол-3,20-диондиалкиленкеталя и выделением I. Ю. В.

62982 П. Способ получения высокоактивных антикоагулянтов. Таубман, Винклер (Verfahren zur Herstellung hochwirksamer Anticoaqulantien. Taubmann Gert, Winkler Gerhard) [Pomosin Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929063, 20.06.55

Этерифицируют полигексаурониды, напр. пектины с мол. в. выше 25000, SO_3HCl. Получаемые антикоагулянты при допустимой токсичности активнее гепарина предотвращают свертывание крови и могут применяться не только внутривенно, но и ректально. Ю. В.

62983 П. Способ получения пенициллина. Фостер, Мак-Даниэл (Process for the production of penicillin. Foster Jackson W., McDaniel Lloyd E.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 501308, 6.04.54

Способ получения пенициллина (I) выращиванием в водн. питательной среде глубинным способом в аэробных условиях штамма *Penicillium notatum*. Питательная среда содержит муку из семян хлопчатника (II), углеводы (III) или глицерин (IV) или смесь III и IV и неорганич. соль, напр. $NaNO_3$, $CaCO_3$, $(NH_4)_3PO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ или смесь солей. Предложено получение пенициллина с помощью *Penicillium Chrysogenum* в питательной среде, содержащей II и III или IV или их смесь, и получение I глубинным способом в аэробных условиях с помощью штамма плесени *Penicillium* в водн. питательной среде, содержащей II, лактозу, $NaNO_3$, $CaCO_3$, касторовое масло и фенилацетилэтаноламин. pH водн. р-ра поддерживают в пределах 6,0—8,5. Ю. В.

62984 П. Способ очистки пенициллина G. Сенкус (Process for refining penicillin G. Senkus Murray) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 506098, 28.09.54

Раствор кислотных форм многих природных видов пенициллина, из которых главную часть составляет пенициллин G, в органич. р-рителе обрабатывают водн. щел. р-ром, извлеченные пенициллины переводят в р-р гидрофильного органич. р-рителя, способного растворять соли пенициллинов, концентрируют отгонкой органич. р-рителя и кристаллизуют очищ. металлич. или аммониевые соли пенициллина G. Приведена схема процесса очистки. Ю. В.

62985 П. Способ очистки пенициллина. Риглер (Process for the purification of penicillin. Rigler Neil E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506407, 12.10.54

Для выделения и очистки пенициллина G (I) прибавляют к хорошо высушенному р-ру неочищ. I в эфире треэтиламин, отделяют выпавшие загрязнения, кристаллизуют из оставшегося р-ра триэтиламиновую соль I, отделяют кристаллы и выделяют минер. к-той чистый I. Или же к р-ру неочищ. I в смеси эфира и водн. ацетона прибавляют до щел. р-ции избыток триэтиламина разбавляют р-р эфиром до едва заметной мути, кристаллизуют триэтиламиновую соль I, составляя загрязнения в маточном р-ре, отделяют кристаллы соли I и выделяют I фосфорной кислотой. О. М.

62986 П. Соли пенициллина и способ их получения (Sels de pénicilline et procédé de préparation de ces sels) [Farbwerke Hoechst vormals meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1065593, 26.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 965 (франц.)]

Основания общей формулы $RR'CH(CH_2)_nNR''R'''$ (R и R' — арил, циклоалкил или гетероциклич. остаток; R'' и R''' — H, алкил, арил или аралкил или R'' и R''' образуют с N гетероциклич. кольцо; n — 0, 1, 2 или 3) вводят в р-цию с пенициллином, или дают реагировать солям указанных оснований с солями пенициллина. Ю. В.

62987 П. Способ получения чистых, кристаллических солей пенициллина. Сенкус (Process for preparing pure crystalline salts of penicillin. Senkus Murray) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 506100, 28.09.54

Для получения чистой кристаллич. аммониевой соли пенициллина р-р неочищ. (сырого) пенициллина (I) в органич. р-рителе, напр. амилацетате, обрабатывают активированным углем (типа обесцвечивающего) для частичного удаления примесей; затем или пропускают сухой NH_3-газ в сухой конц. р-р I, высушивают осадок неочищ. NH_4-соли I, растворяют его в полярном р-рителе, напр. воде, спиртах, кетонах, альдегидах, ацеталях и циклич. простых эфирах, и охлаждают до выделения чистой соли I; или же р-р неочищ. I после обработки активированным углем экстрагируют водн. р-ром аммиака, отделяют экстракт, замораживают его, высушивают в вакууме, после чего сухую неочищ. NH_4-соль I обрабатывают вышеуказанным образом. Ю. В.

62988 П. Способ получения щелочных солей пенициллина. Эппингер, Шёрниг (Verfahren zur Herstellung von Penicillinalkalisalzen. Oeppinger Heinz, Schörnig Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 919601, 30.01.54 [Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 1, 27 (нем.)]

Пенициллин (I) в заводских условиях получают в виде соли с азотистыми основаниями, из которых I выделяют в свободном состоянии и превращают в щел. соли и т. п. Эта переработка требует значительных затрат труда и материалов и связана с потерями мало устойчивого свободного I. Предложен простой и технически доступный способ получения солей I обработкой суспензии солей I с органич. азотистыми основаниями в соответствующем разбавителе водн. р-ром гидроокиси щел. металла и (или) щел. соли, или другого подходящего в-ва, образующих с тяжелыми или другими металлами, разлагающими I, трудно растворимые, выделяющие незначительное кол-во ионов тяжелых металлов соединения; предпочтительно прибавлять такие в-ва, кислотный остаток которых образует соединения с в-вами, присутствующими в реакционный массе, напр. с разбавителем или осадителем. Способ устраняет выделение свободного I и допускает присутствие обычно исключаемой воды. Ю. В.

62989 П. Соли пенициллина с аминами. Альбери (Amine salts of penicillin. Alberi Joseph Thomas) [Bristol Labs., Inc.], Пат. США 2721198, 18.10.55

Патентуются соли пенициллина с *n*-аминобензофеноном, *n*-аминопропиофеноном и *n*-аминоацетофеноном. Н. М.

62990 П. Соль пенициллина (Penicillin salt) [Glaxo Labs. Ltd] Австрал. пат. 163770, 14.07.55

Патентуется соль пенициллина G с N-бензил-β-фенилэтиламином. Н. М.

62991 П. **Соль пенициллина.** **Бакуолтер, Гранатек** (Penicillin salt of α-phenyl-β-morpholinoethyl α-chloroacetate. Buckwalter Frank H., Granatek Alphonse P.) [Bristol Lab., Inc.]. Пат. США 2682538, 29.06.54

Патентуется соль пенициллина и α-фенил-β-морфолиноэтил-α-хлорацетата. Ю. В.

62992 П. **Соль пенициллина с N-алкил производными *n*-(аминометил)-бензолсульфонамида.** **Хитоми** (Penicillin salt of N-alkyl-derivatives of p-(aminomethyl)-benzenesulfonamide. Hitomi Hiromu) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1850, 7.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 574 (англ.)]

Смешивают 370 *мг* соли пенициллина K в 2 *мл* воды и 260 *мг* р-ра *n*-$H_2NCH_2C_6H_4SO_2NHCH_3 \cdot HCl$ в 1 *мл* воды, оставляют на 30 мин. при 0° и получают 460 *мг* соли, т. пл. 120—124°. Аналогично получают соль пенициллина G с *n*-$H_2NCH_2C_6H_4SO_2N(CH_3)_2$, т. пл. 125—130° и соль пенициллина G с *n*-$H_2NCH_2C_6H_4SO_2N(C_2H_5)_2$, т. пл. 88-92°. Ю. В.

62993 П. **Соль пенициллина и диалкилглутамата.** **Хитоми** (Salt of penicillin and dialkyl glutamate. Hitomi Hiromu) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 4944, 30.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7005 (англ.)]

К 1110 *мг* K-соли пенициллина G, растворенной в 6 *мл* воды, прибавляют р-р 1000 *мг* L-$C_3H_7CO_2$-$CH(NH_2)CH_2CH_2CO_2C_3H_7$ в воде и оставляют стоять на 30 мин. при 0°; выделившийся осадок отделяют и получают 1620 *мг* продукта с т. пл. 82—83°, содержащего 977 *е/мг*. Ю. В.

62994 П. **Способ получения соединений пенициллина с антигистаминным действием** (Procédé de production de composés de pénicilline antihistaminiques) [Firma Chemie Grunenthal G. m. b. H.]. Франц. пат. 1084467, 19.01.55 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 8, 491 (франц.)]

Указанные соединения получают р-цией пенициллина (предпочтительно в виде солей со щел. металлами) с бензимидазолом (I) ф-лы $C_6H_4 — N(X) — C(Y) = N$ (X — аралкил, Y — алифатич. радикал, содержащий не менее 1 вторичной или третичной аминогруппы). I также лучше применять в виде соли, напр. с галоидоводородными к-тами. В качестве соли I назван хлоргидрат 1-*n*-хлорбензил-2-N-пирролидил-метилбензимидазола. И. Г.

62995 П. **Выделение и очистка стрептомицина и стрептотрицина.** **Олберн, Снайдер** (Recovery and purification of streptomycin and streptothricin. Alburn Harvey E., Snyder Eric G.) [American Home Products Corp.]. Канад. пат. 500281, 2.03.54

Культуральную жидкость, содержащую стрептомицин или стрептотрицин, обрабатывают твердым адсорбентом, последний отделяют от неадсорбированных частей жидкости и воды, адсорбат элюируют разб. метанольным р-ром к-ты, образующей с указанными антибиотиками растворимую в воде соль и достаточно сильной для извлечения антибиотика из адсорбата, причем элюирование проводят так, чтобы активная конц-ия элюата не превышала 600 *ед/мл*, устанавливают pH в пределах 3—7, размешивают элюат с небольшим кол-вом активированного угля, обычно применяемого для получения элюатов антибиотиков с повышенной активностью при селективном осаждении, отделяют уголь и селективно осаждают антибиотик смешиванием элюата с несколькими объемами жидкости, не растворяющей антибиотик, напр., эфиром, ацетоном или диоксаном. В качестве не растворяющей антибиотиков жидкости назван монокетон, содержащий ⩽4 атомов, C в молекуле. Ю. В.

62996 П. **Гидролиз хлоргидрата стрептомицина** **Бринк, Фолкерс** (Hydrolysis of streptomycin hydrochloride. Brink Norman G., Folkers Karl) (Merck and Co.]. Канад. пат. 509273, 18.01.55

Хлоргидрат метилстрептобиозаминиддиметилацеталя (твердое в-во, α^{25} *D* — 143°±2°/1,02%-ный р-р в метаноле) получают обработкой хлоргидрата стрептомицина спиртовым р-ром минер. к-ты, напр., 1%-ным р-ром HCl в абс. метаноле, при 20° в течение 18—20 час., выпариванием реакционной смеси в вакууме досуха, растворением остатка в смеси метанола с эфиром, обработкой полученного р-ра промытой той же к-той Al_2O_3, удалением адсорбента и выпариванием р-ра в вакууме. Ю. В.

62997 П. **Препарат стрептомицина, содержащего хлористый кальций.** **Вулф, Тишлер** (Streptomycin-Calcium Chloride Composition. Wolf Frank J., Tishler Max) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 500935, 23.03.54

В водном р-ре стрептомицина (I) растворяют $CaCl_2$ (или другую нетоксичную соль Ca) в кол-ве 8—16% от веса I, содержащегося в р-ре. Полученный р-р обладает пониженной токсичностью при инъекции в вену или под кожу. При высушивании р-ра получают аморфный препарат I с пониженной токсичностью. Ю. В.

62998 П. **Соли дигидрострептомицина** (Salts of dihydrostreptomycin) [Pfizer C. and Co., Inc.]. Англ. пат. 708158, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii643 (англ.)]

Для получения смешанной соли дигидростептомицина (I), обладающей пониженной растворимостью, обрабатывают р-р соли I (с двухосновной к-той, напр., H_2SO_4) водн. р-ром соли с другим анионом (иодидом), напр. щел. металла, NH_4 органич. NH_4-соли. Так, культуральную жидкость, содержащую стрептомицин, пропускают через ионообменную смолу типа карбоновой к-ты, затем смолу вымывают разб. HCl, кислый элюат концентрируют, очищают и превращают в сульфат стрептомицина, последний восстанавливают H_2 в присутствии скелетного Ni — 1150 *г* полученного I в конц. водн. р-ре (активность $3{,}17 \cdot 10^{-6}$ *ед/мл*) обрабатывают 182 *г* NaJ, перемешивают в течение 3 час. при 20°, фильтруют, промывают небольшим кол-вом воды, высушивают при 50—60°. Получают 452 *г* сульфата-иодида I ($C_{21}H_{41}O_{12}N_7 \cdot HJ \cdot H_2SO_4$) с активностью 730 *ед/мг*. Продукт может быть очищен далее кристаллизацией из воды. Описано также получение сульфата-бромида-I, сульфит-иодида-I, сульфат-хлорида-I и др. О. М.

62999 П. **Получение чистого сульфата дигидрострептомицина.** **Прёд'Омм** (Production of pure dihydrostreptomycin sulfate. Preud' Homme Jean) [Societé des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Пат. США 2680736, 8.06.54

В процессе приготовления чистого сульфата дигидрострептомицина из р-ра соотвестствующего хлоргидрата, получаемого каталитич. гидрированием р-ра двойной соли стрептомицин — $3HCl \cdot CaCl_2$, ионы Ca удаляют добавлением $(NH_4)_2CO_3$ перед гидрированием и отделяют осажденный $CaCO_3$. Ю. В.

63000 П. **Аминодиолпроизводные, содержащие нитрогруппы.** **Миямото** (Amino diol derivatives having nitro groups. Miyamoto Masuo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1585, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12173 (англ.)]

Эритро-$C_6H_5CH(OCH_3)CH(NHCOC_6H_5)CH_2OH$ (47 *г*) добавляют по каплям к 240 *мл* смеси равных вес. ч. HNO_3 (уд. в. 1,4) и H_2SO_4(уд. в. 1,84) при 5—10°, нагревают смесь в течение 30 мин. до 150° оставляют стоять в течение 1 часа, затем выливают в десятикратный объем ледяной воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, фильтруют

и промывают водой. Получают *эритро-п*-$O_2NC_6H_4CH$-$(OCH_3)CH(NHCOC_6H_5)CH_2ONO_2$, иглы, т. пл. 137° (51 *г*). И. С.

63001 П. Способ получения *алло*-1-*п*-нитрофенил-2-дихлорацетамидо-3-хлорпропанола-1 (Procédé de préparation de l'allo-1-p-nitrophenyl-2- dichloracetamido-3-chlorpropanol-(1). [Parke, Davis and Co.]. Швейц. пат. 293114, 1.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 50, 11498 (нем.)]

DL-алло -1-*п*-нитрофенил -2-дихлорацетамидо -3-хлорпропанол-1 (I), т. пл. 133—134°, промежуточный продукт для синтеза антибиотиков, получают восстановлением изопропилатом Al α-дихлорацетамидо-β-хлор-*п*-нитропропиофенона, т. пл. 137—140°, который образуется при кипячении α-дихлорацетамидо-β-окси-*п*-нитропропиофенона с $SOCl_2$. Аналогично получают D-I, т. пл. 101°, $[\alpha]^{25}D + 12{,}5°$ (*с*-4 в метаноле), L-I, т. пл. 114—116°, $[\alpha]^{25}D - 12{,}36°$ (*с*-4 в метаноле). Ю. В.

63002 П. 1-(*п*-нитрофенил)-2-ацетиламино-1, 3-пропандиол. Уэянаги (1-(p-nitrophenyl)-2-acetamino-1, 3-propanediol. Veyanagi Jisaburo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 2724, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2497 (англ.)]

К р-ру 11 *г* *п*-$NO_2C_6H_4CH(CH_3COO)CH(NHCH_3CO)$-$COOC_2H_5$ в 60 *мл* диоксана и 110 *мл* эфира прибавляют при 0° по каплям р-р 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира, размешивают 15 мин. при 20°, полученный продукт разлагают водой, осадок отфильтровывают, фильтрат концентрируют, экстрагируют этилацетатом, пропускают через Al_2O_3, промывают спиртом, концентрируют спиртовой элюат; после перекристаллизации остатка из этилацетата получают 3 *г* (35%) *п*-$NO_2C_6H_4CH(OH)$-$CH(NHCH_3CO)\cdot CH_2OH$, столбики, т. пл. 162—163°. Ю. В.

63003 П. Усовершенствования в очистке эфиров хлорамфеникола (Improvements in or relating to the purification of esters of chloramphenicol) [The British Drug Houses Ltd.]. Инд. пат. 49821, 17.12.53

Сырые эфиры хлорамфеникола обрабатывают активированной Al_2O_3 в присутствии инертного р-рителя. Ю. В.

63004 П. Способ избирательного получения моно- и диацильных производных 1-*п*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиола (Process for selectively preparing mono- and di-acyl derivatives of 1-p-nitrophenyl-2-amino-1·3-propanediol) [Soc. An. Farmaceutical Italia]. Англ. пат. 715128, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i610—i611 (англ.)]

Для получения моно- и диацильных производных I (I — 1-*п*-нитрофенил-2-аминопропан-1,3-диол), в частности N-моно- и NO(3) -диацильных производных, на I или его хлоргидрат действуют хлорангидридом органич. карбоновой к-ты, растворенном в соответствующей к-те, насыщ. HCl. Полученные таким образом OO'-диацилированные хлоргидраты подвергают действию среды с pH>7, чем вызывают перемещения одной ацильной группы от O к N и получают NO(3)-диацильные производные, или перемещение производят одновременно с гидролизом другой O-ацильной группы и получают N-моноацильное производное. *Трео*-I превращают действием CH_3COCl и HCl в лед. CH_3COOH в хлоргидрат *трео* -2-амино-1,3-диацетокси-1- *п*-нитрофенилпропана, т. пл. 159—161°, последний обрабатывают $NaHCO_3$, получая *трео* -2- ацетамидо -3- ацетокси -1- *п*- нитрофенил-1-ол, т. пл. 162—163°. Получены следующие соединения: хлоргидрат *эритро* -2- амино -1,3- диацетокси-1-*п*-нитрофенилпропана, т. пл. 166—169°; *эритро*-2-ацетамидо-1-*п*-нитрофенил-1,3-диол, т пл. 192°; хлоргидрат L-(+) - *трео*-2-амино - 1,3-диацетокси-1- *п* -нитрофенилпропана, т. пл. 170—172°, $[\alpha] D + 6{,}5°$ в метаноле; L-(—)- *трео* -2-ацетамидо-3- *п* -нитрофенилпропан-1 - ол, т. пл. 134—136°, $[\alpha]D - 19{,}7°$ в метаноле; D-(+)-*трео*-2-дихлорацетамидо-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диол, т. пл. 149—150°, $[\alpha]D + 19°$ в спирте. Ю. В.

63005 П. Ауреомицин (Aureomycin) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 162599, 12.05.55

Патентуется способ извлечения хлортетрациклина, полученного ферментацией при помощи культуры *Streptomyces Auraeofaciens*, путем подкисления, осветления и последующей обработки осветленной культуральной среды, содержащей ионы Ca, Ba, Sr или Mg, щелочью, отделения выпавшего осадка и экстрагирования его подкисленным изопропанолом. Ю. В.

63006 П. Усовершенствование способов получения соединений окситетрациклина. Гордон, Стивенс (Perfectionnements apportés aux procédés de préparation de composés d'oxytétracycline. Gordon Philip N., Stephens Charles R., Jr.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Франц. пат. 1085274, 31.01.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 8, 491 (франц.)]

Окситетрациклин (I) реагирует с солью металла в гидроксилсодержащем органич. р-рителе,; молекулярное соотношение соли металла к I между 0,5 и ~3. И. Г.

63007 П. Препараты антибиотика (Antibiotic pharmaceutical compositions) [Pfizer and, Co., Inc. C.]. Англ. пат. 709376, 19.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii644 (англ.)]

Фармацевтич. препараты, применяемые для добавления к пищевой диете, особенно при злокачественной анемии, состоят из смеси кристаллич. витамина B_{12}(1 *μг*) и терапевтич. формы окситетрациклина (террамицина), напр. его хлоргидрата (0,2—20 *мг*). Л. М.

63008 П. Способ получения кристаллического инсулина (Procédé pour fabriquer d'insuline cristallisée) [Novo Terapeutisk Lab. A. S.]. Франц. пат. 1088158, 3.03.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 8, 492 (франц.)]

Инсулин кристаллизуют из среды, содержащей катионы, способствующие его кристаллизации (ионы Cu, Mn или Fe или их смеси), и pH которой доведен до величины, соответствующей изоэлектрич. точке инсулина. И. Г.

63009 П. Приготовление лечебных кондитерских изделий. Верстер (Manufacture of medicinal confectionery products. Verster Johannes P.) [Poirette Chocolate and Sweet Industries Ltd.]. Канад. пат. 501498, 13.04.54

Патентуемые лечебные кондитерские изделия получают прибавлением витаминов А и Д и минер. солей, содержащих Fe и Ca, к основе, состоящей из сахара, молока, глюкозы и масла, или необходимые кол-ва витаминов А и Д растворяют в съедобном растительном масле, содержащем формилтрихлорид, смешивают с яичным желтком и смолой акации (гуммиарабик) и добавляют водн. р-р хлоргидрата тиамина (витамина B_1). В одном из пунктов патента указано на прибавление дрожжей. Ю. В.

63010 П. Препарат седативного действия. Леман, Митчелл (Sedative composition. Lehmann Heinz E. Mitchell Leonard) [Frank W. Horner Ltd]. Канад. пат. 506460, 12.10.54

Предложен препарат, содержащий (в вес. ч.): $^1/_{200}$ бромгидрата скополамина, $^1/_{70}$ хлоргидрата апоморфина, $^3/_4$ гексабарбитала, $^3/_4$ никотиновой к-ты, $^3/_8$ люминала. О. М.

63011 П. Препараты фосфатидов. Шарф (Phosphatide preparations. Scharf Albert) [American Lecithin Co., Inc.]. Пат. США 2678320, 11.05.54

Препараты фосфатидов получают нагреванием 1 вес. ч. фосфатида с 1—3 вес. ч. сульфированного жирного глицерида, напр. сульфированного касторового масла,

при 50—150° (точнее 70—100°) в течение нескольких часов (1—6 час.), пока проба не растворится в воде (слегка мутный р-р); массу разбавляют водой и осветляют полученный р-р добавлением небольшого кол-ва гликоля. Ю. В.

63012 П. Средство против кожных болезней. Л а м б е р (Skin remedy. L a m b e r t A r t h u r C.). Канад. пат. 500447, 9.03.54

Средство для лечения экземы и других кожных заболеваний получают следующим образом: смешивают 4,6 *л* легколетучей фракции нефти (нафта) с 907 *г* NaCl, отделяют насыщ. солевой р-р нафта и смешивают его с лечебным составом (в виде таблеток) из 0,2 *г* карболовой к-ты, 1 *г* борной к-ты и 1 *г* $NaHCO_3$ на 300 *г* нефтяного солевого р-ра, после чего полученный р-р декантируют для отделения от остатка карболовой к-ты. Предложено также средство для лечения экземы, получаемое смешиванием карболовой к-ты с легколетучим р-ром нафта с образованием насыщ. р-ра карболовой к-ты. Ю. В.

63013 П. Лекарство для лечения дизентерии. З а в а д а (Medicine for dysentery. Z a w a d a J o h n). Канад. пат. 501408, 13.04.54

Для получения препарата 31,1 *г* горчичного семени и 217,7 *г* молока кипятят при постоянной т-ре без доступа воздуха, пока не выпарится примерно половина объема и затем фильтруют. Ю. В.

63014 П. Противоглистный состав, содержащий эфир дикарботионовой кислоты. С т а н с б е р и, Г у д х ь ю (Nematocidal dicarbothioic acid ester composition and method of applying same. S t a n s b u r y R o y E., G o o d h u e L y l e D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2701224, 1.02.55

Указанный эфир общей ф-лы RSCO —$(CH_2)_n$— COSR, в которой $n = 0 - 2$ включительно; R — H, алкил, содержащий $\leqslant 5$ атомов C или арил, применяют в соответствующем р-рителе. Ю. В.

63015 П. Терапевтический состав. Ф о л с а м, С и н г е р (Therapeutic composition. F o l s o m e C l a i r E., S i n g h e r H e r o n O.) [Ortho Pharmaceutical Corp.]. Канад. пат. 505007, 10.08.54

Патентуется средство для лечения тошноты и рвоты при беременности, состоящее из $\sim$31 вес. ч. метионина, 16 вес. ч. хлоргидрата пиридоксина, 8 вес. ч. никотинамида, 31 вес. ч. этиламинбензоата и 5 вес. ч. Na-пентобарбитала. Ю. В.

63016 П. Терапевтический препарат, содержащий бензиловый эфир коричной кислоты и витамин А. Д ж е й к о б с о н (Therapeutic preparation comprising benzyl cinnamate and vitamin A. J a c o b s o n J a c o b). Канад. пат. 500248, 2.03.54

Патентуется терапевтич. препарат, состоящий из оливкового масла, 2—5 ч. бензилового эфира коричной к-ты (I) (напр., 3,2% I) на 100 ч. суспензии и 7500—12500 ед. витамина А на 1 *мл* суспензии. Препарат, помимо I, может содержать бензиловый спирт или содержит смесь I с бензиловым спиртом и этиловым эфиром коричной к-ты. Ю. В.

63017 П. Терапевтические составы. М и л л е р (Therapeutic compositions and methods of preparing the same. M i l l e r H e n r y C.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 500354, 2.03.54

Легко диспергирующиеся безводн. терапевтич. составы для инъекций, содержащие в большем кол-ве невысыхающее растительное масло, напр. сезамовое, в меньшем кол-ве не растворимую в воде и масле органич. соль пенициллина, напр. тонкораздробленный прокаинпенициллин, и содержащие менее 1% (напр., 0,125% на общий вес препарата) по крайней мере одного эмульгатора — неполного эфира жирной к-ты и ангидрида гексита или их производных окиси полиалкилена, напр. смеси моноолеата сорбитана и его производного окиси полиэтилена. Ю. В.

63018 П. Терапевтические составы. Х а к м е й е р (Therapeutic compositions. H a c k m a y e r R u b i n). Канад. пат. 505555, 7.09.54

Предложена стерильная водн. эмульсия растительного масла (I), содержащая анальгетик, напр. бензиловый спирт, основание прокаина или бензоил-γ- (2-метилпиперидин)-пропанол, трудно растворимый в воде и растворенный в I, в кол-ве, обеспечивающем среднюю фармакологич. дозу в единице эмульсии. Эмульсия свободна от в-в, не поглощаемых живой тканью. Ю. В.

63019 П. Способ приготовления стерильных устойчивых лекарственных растворов в запаянных сосудах, в частности, в ампулах. Т у р к а у ф, Х и р ц (Method of preparing sterilized durable medicinal solutions in hermetically sealed containers particularly in ampoules. T h u r k a u f O., H i r t z C.), Англ. пат. 717126, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 1782 (англ.)]

Растворы лекарственных в-в, напр. водн. 0,1%-ный р-р хлоргидрата морфина, водн. р-р адреналина, р-р витамина А в оливковом масле и т. п. дегазируют в вакууме (освобождают от CO_2 и O_2), подвергают действию колебаний с частотой 15—60 *кгц*, насыщают инертным газом, напр. N_2, и нагревают до т-ры стерилизации. Ю. В.

63020 П. Растворы лекарственных веществ и способ их приготовления (Drug solutions and process for the manufacture thereof) [Imhausen and Co. Ges.]. Англ. пат. 708384, 5.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10543 (нем.)]

Растворимые в жирах витамины, гормоны, противогрибковые в-ва и т. п. сплавляют с нейтр. эфирами жирных к-т, с неразветвленными цепями, содержащих 7—14 атомов C, и алифатич. спиртов, содержащих 1—3 OH-группы и 1—4 атома C; можно применять смешанные эфиры. Продукты предназначены для наружного применения. Ю. В.

63021 П. Пропитанные солевые таблетки. Д а й м о н д (Impregnated salt tablets. D i a m o n d H o r a c e W.) [Morton Salt Co.]. Канад. пат. 501316, 6.04.54

Гранулированную поваренную соль штампуют в соответствующей машине в нерассыпающиеся таблетки, которые опускают на 20 сек. при 49—51° в расплавленный очищ. парафин, извлекают из бани и дают застыть при 20°. Образующиеся изолированные ячейки поваренной соли медленно поддаются действию соков желудочно-кишечного тракта; проникновение содержимого ячейки в соки происходит через стенки ячейки благодаря осмотическому действию. Ю. В.

См. также: Синтетич соед. 61240, 61486, 61488, 61497, 61507, 61511, 61528, 61532, 61535, 61543, 61545, 61548, 61556, 61625, 61646, 61655, 61662, 61665—61674, 61683, 61901, 61908, 62728, 62766, 62774, 62809, 62814, 62951, 62954, 63519; 17835Бх, 17845Бх, 17908Бх, 17909Бх, 17910Бх, 18028Бх, 28268Бх. Природные в-ва 61653, 61655, 61658—61661, 61805, 61907, 61909, 62039, 63534

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

63022. Проблемы современной эмульсионной техники в связи с действием микроэлементов. П о к о р н ы й (Probleme moderner Emulsionstechnik im Hinblick auf die Wirkung von Spurenelementen. P o k o r n ý K.), Photogr. Korresp., 1955, 91, № 10, 165—167 (нем.)

Несмотря на исследования роли тормозящих и ускоряющих в-в в формировании фотографич. свойств

желатины, в ряде случаев изготовления эмульсий получают неожиданные результаты. Установлено влияние микроэлементов, в частности металлов, на свойства фотографич. эмульсии, что особо выявляется при сенсибилизации золотом. В качестве микроэлементов, вводимых в эмульсию совместно с серусодержащими в-вами и Au, названы почти все металлы; как в-ва, повышающие светочувствительность, запатентованы металлы 8-ой группы с ат. в. >100, различные органич. соли Au и др. Через кормовые растения, в зависимости от состава почвы, примеси металлов (напр., Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Mo) попадают в организм животных, а затем в том или ином виде в желатину. Существенное влияние на свойства желатины могут оказывать попадающие в организм животных широко применяемые инсектициды. С этим, в частности, может быть связана ранее ненаблюдавшаяся плохая сохраняемость фотоматериалов, быстрое падение градации эмульсии и др. При введении в хлоробромосеребряную эмульсию небольшого кол-ва в-ва, по строению сходного с инсектицидом, совместно с одним из микроэлементов свойства эмульсии, так же как и исходной эмульсии, не изменялись при искусств. старении. При хранении в естественных условиях на обработанной эмульсии через 4 месяца появилась небольшая вуаль и наблюдалось падение градации, в то время как свойства исходной эмульсии не изменялись через 8 месяцев. Эти же в-ва вызывали быстрое вуалирование эмульсии при сенсибилизации золотом. Указывается, что исследования сенсибилизации золотом могут дать отправные данные для выяснения механизма старения фотографич. эмульсий. С. Б.

63023. Вопросы реологии в производстве светочувствительных материалов. Дерягин Б. В., Леви С. М.— Изв. АН СССР, Отд. Техн. н., 1955, № 9, 43—52

Дан вывод теоретич. ур-ния нанесения слоя пластично-вязкой жидкости на гибкую подложку. Ур-ние устанавливает зависимость между свойствами жидкости (вязкостью (η), предельным напряжением сдвига (θ), поверхностным натяжением (σ), плотностью (ρ), скоростью движения подложки (U) и углом выхода (α) подложки из жидкости) и кол-вом жидкости (h), унесенной подложкой. Для случая нанесения фотографич. эмульсии на целлулоидную основу ур-ние имеет вид

$$h_0 = \frac{0{,}94\,(U_\eta)^{2/3}}{(1+\cos\alpha)^{1/2}\,(\rho g)^{1/2}\sigma^{1/6}} \times$$

$$\times\left[1 - \frac{(0{,}93)^3}{3}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\alpha}{2}\left(\frac{\eta U}{\sigma}\right)^{1/3}\right] + \frac{4{,}58\,\theta^2}{(1+\cos\alpha)^{3/2}(\rho g)^{3/2}\sigma^{1/2}}.$$

Приведены результаты эксперим. проверки ур-ния при поливе фотографич. эмульсий, показавшие, что с помощью этого ур-ния можно достаточно точно вычислить толщину наносимого слоя эмульсии. Для измерения η и θ применяли капиллярный вискозиметр, с помощью которого определяли время истечения жидкости при различном избыточном давлении, и по ур-нию Шведова, интегрированному для случая истечения жидкости через капилляр, вычисляли η и θ. Показана применимость этого ур-ния для фотографич. эмульсий с различной конц-ией желатины. Установлено влияние т-ры и конц-ии р-ров, а также поверхностноактивных в-в на η и θ. Предложена и подтверждена ф-ла изменения удельной вязкости р-ра желатины под действием указанных факторов. Установлено, что под воздействием недиффундирующих компонент цветного проявления, являющихся поверхностноактивными в-вами, при изменении вязкости в 10^3 раз коэфф. асимметрии молекулы желатины, вычисленный по ур-нию вязкости Эйнштейна и Симха, увеличивается от 19 до 38. При указанном увеличении η величина θ изменяется очень незначительно. С. Б.

63024. Органические красители в фотографии. Росенс (Organische Kleurstoffen in de Fotografie. Roosens L.), Ind. Chim. belge, 1954, 19, № 10, 1034—1050 (голл.; рез. франц., англ., нем.)

Обзор применения синтетич. красителей в фотографич. технике. Описаны красители, применяемые для противоореольных и фильтровых слоев, сенсибилизаторы и десенсибилизаторы. Рассматривается также применение красителей в других областях фотографич. техники, где красители играют менее важную роль (ретушь и окраска фотоотпечатков, подкрашивание баритованной подложки). Описывается применение красителей и компонент цветного проявления в различных цветофотографич. процессах. Библ. 279 назв. К. М.

63025. Замечания о повышении светочувствительности фотоматериалов. Кюизинье (Notes complémentaires sur l'accroissement de la rapidité des émulsions. Cuisinier A. H.), Photographe, 1956, 46, № 858, 70—71 (франц.)

Светочувствительность (С) фотоматериалов может быть увеличена проявлением при повышенной т-ре. Для задубленных эмульсионных слоев повышение т-ры проявления до 45° дает увеличение С в 4—5 раз. Для незадубленных фотоматериалов т-ра проявителя может быть повышена до 24°. Проявляющие р-ры следующего состава дают увеличение С в 2—3 раза: I. Р-р А: метабисульфита калия 8 *г*, метола 8 *г*, Na_2SO_3 безводн. — 70 *г*, воды до 1 *л*; раствор Б: NaOH 7 *г*, KBr (10% р-ра) 25 *мл*, воды до 1 *л*. Для проявления при т-ре 22° берут 1 ч. р-ра А, 1 ч. р-ра Б и 2 ч. воды. II. Экспонированный слой обрабатывают 3—8 мин. в р-ре А: метола 5 *г*, Na_2SO_3 безводн. 100 *г*, воды до 1 *л*; с поверхности слоя быстро удаляют капли р-ра и без промывания переносят на 3 мин. в р-р Б: NaOH 5 *г*, Na_2SO_3 безводн. 10 *г*, воды до 1 *л*. Т. Т.

63026. Быстрые способы обработки в применении к обычным фотографическим работам. Мархилевич К. И., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 2, 141—143

Описаны два процесса быстрой обработки высокочувствительных негативных материалов: 1) с применением дубящего проявителя D-10 состава: р-р А—пирокатехина 100 *г*, Na_2SO_3 безводн. 100 *г*, воды до 1 *л*; р-р Б — NaOH 60 *г*, KBr 100 *г*, воды до 1 *л*; рабочий р-р составляют из 1 ч. р-ра А и 1 ч. р-ра Б; на 1 *л* р-ра добавляют 50 *мл* формалина; т-ра обрабатывающих р-ров 24°; 2) р-ром SH-5 для предварительного дубления состава: формалина 5 *мл*, 6-нитробензимидазолнитрата (5%-ного р-ра) 40 *мл*, Na_2SO_4 безводн. 50 *г*, Na_2CO_3 безводн. 10 *г*, воды до 1 *л* и проявителем D-82 с удвоенным кол-вом NaOH состава: метола 14 *г*, гидрохинона 14 *г*, Na_2SO_3 безводн. 52 *г*, NaOH 17,6 *г*, KBr 8,8 *г*, воды до 1 *л*; т-ра обрабатывающих р-ров 27°. Т. Т.

63027. Некоторые особенности обработки черно-белых аэрофильмов. Михайлов В. Я., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 232—240

Для проявления передержанных аэрофильмов рекомендовано применение бензотриазола (Б), сильно замедляющего процесс проявления. Характеристическая кривая почернения слоя быстро достигает предельного значения γ и при удлинении продолжительности проявления перемещается параллельно; значительно уменьшается светочувствительность (S_d). Плотность вуали (D_0) с увеличением конц-ии Б уменьшается, характеристическая кривая передвигается в сторону больших экспозиций, сохраняя максим. значение γ, которое достигается при 0,3—0,5 *г* Б на 1 *л* проявителя. При проявлении с Б сглаживаются дефекты проявления на перематывающем аэропленку приборе: обеспечивается равномерность проявления, отсутствие полос, получение значительно большего контраста. Еще более

эффективным является фенилмеркаптотетразол, однако применение этого в-ва менее удобно в полевых условиях, так как требует более точного дозирования. Показано неодинаковое влияние Б на различно экспонированные галоидосеребряные кристаллы фотографич. слоя: Б в большей степени препятствует проявлению слабо экспонированных зерен. Дано объяснение действия Б: влияние его связано с адсорбцией на AgBr, которая протекает лишь в щел. среде (в кислых проявителях влияния Б не обнаружено); Б является акцептором электронов, уменьшая их кол-во, достигающее поверхности кристаллов AgBr. Для проявления недодержанных аэрофильмов рекомендовано применение гидразина, увеличивающего S_d; для уменьшения D_0 — сочетание гидразина с Б. Исследовано действие Б и гидразина на фотоматериалы с различной сенсибилизацией и микроструктурой. Т. Т.

63028. Основы рецептуры для быстрой обработки фотографических материалов. Мархилевич К. И., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 1, 63—66

Излагаются сведения о составе р-ров для быстрой обработки фотографич. материалов, приводятся рецепты некоторых проявителей, р-ров для предварительного дубления слоев, быстрых фиксирующих р-ров, а также технологич. режимы ускоренной промывки и сушки. Т. Т.

63029. Некоторые новые данные по изучению светочувствительности хромированных слоев «карбон». Гуэй (Some new approaches in the study of the sensitivity of bichromated carbon tissue. Goeij H. I. A. de), J. Photogr. Sci., 1955, 3, № 4, 124—128 (англ.)

Исследован ряд факторов, влияющих на светочувствительность (S) и контрастность (γ) бихромат-желатиновых слоев, в частности, слоев «карбон». На свойствах этих слоев существенное влияние оказывает содержание в них влаги до очувствления в р-рах бихромата, которое определяется относительной влажностью и т-рой воздуха. При малой продолжительности купания в очувствляющем р-ре (2—6 мин.) содержание бихромата в слое возрастает с ростом относительной влажности воздуха, причем наибольшее влияние оказывает изменение ее от 65 до 100%. Для получения воспроизводимых результатов желатиновые слои перед очувствлением необходимо выдерживать при определенной т-ре и влажности воздуха. Обнаружено существенное влияние конц-ии р-ра бихромата и продолжительности обработки. Так, при обработке в 2,5%-ном р-ре бихромата (pH 5,25) содержание бихромата в слое при увеличении продолжительности обработки от 2 до 15 мин. возрастало с 6,5 до 17,6%. Равные кол-ва бихромата в слое и, соответственно, одинаковые S и γ были получены при обработке в течение 7 мин. в 2,5%-ном р-ре и 3 мин. в 4%-ном р-ре. Такое влияние конц-ии р-ра и продолжительности обработки связывается с изменением степени набухания желатины. Установлено, что конц-ия бихромата в р-ре, поглощенном желатиной, больше, чем в исходном очувствляющем р-ре, вследствие адсорбции бихромата желатиной. С. Б.

63030. Применение многослойных цветных пленок в способе цветной кинематографии Техниколор. Богард, С. А., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, 1, № 1, 67—69

Фирма Техниколор в США выпускает цветные кинофильмы путем съемки на многослойной пленке и позитивной печати гидротипным способом. Качество фильмов непрерывно улучшается вследствие усовершенствования цветных пленок и применения маскирования. В настоящее время фирма Техниколор проводит печать с цветного негатива непосредственно на матричные пленки. В комплект пленок Триколор, изготовляемых фирмой Кодак, входят три матричные пленки, сенсибилизированные к различным зонам спектра. В эмульсионный слой каждой пленки введен краситель, поглощающий лучи той зоны спектра, к которой светочувствительна пленка. Печать матриц непосредственно с цветного негатива позволяет значительно улучшить резкость изображений. Использование комплекта пленок Триколор и усовершенствование процесса гидро типного переноса позволяет получать фильмы, удовлет вор яющие требованиям проекции на широкий экран Т. Т

63031. О повышении дешифрируемости цветных сним ков. Михайлов В. Я., Ж. науч. и прикл. фото графии и кинематогр., 1956, 1, № 1, 70

Повышение дешифрируемости цветных аэроснимков достигается применением двухслойных спектрозональных пленок, верхний слой которых светочувствителен к ИК-лучам, а нижний — к лучам видимой области спектра. Снимки на этой пленке значительно лучше выявляют различные детали объектов фотографирования в особенности при съемке лесных массивов, полей и почвенных покровов. Т. Т.

63032. Жидкие проявители для ксерографии. Меткаф (Liquid developers for xerography. Metcalfe K. A.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 2, 74—75 (англ.)

Предложен жидкий проявитель, в котором различные порошки (тальк, сажа, пигменты) диспергированы в жидкости с малой электропроводностью (керосин, бензол, скипидар и др.). Порошок, диспергируясь, приобретает заряд, знак которого определяется природой в-ва; благодаря этому отпадает необходимость в защитной сетке и исключается слипание частиц. Проявление продолжается 1—10 сек. Сушка не обязательна, так как не влияет на качество изображения. Оптич. плотность изображения зависит от конц-ии порошка, продолжительности проявления и расстояния от пластинки до стенки проявительного сосуда. А. К.

63033 П. Мероцианиновые красители, содержащие карбоксиалкильную или сульфоалкильную группы. Спрейг (Merocyanine dyes containing a carboxyalkyl group or a sulfoalkyl group. Sprague Robert H.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 506428, 12.10.54

Предложены мероцианиновые красители общей ф-лы (I), где R — карбоксиалкил, сульфоалкил; L — метин;

$$R^5NR(L{=}L)_{n-1}C{=}(L{-}L)_{m-1}{=}\left[\ldots\right]_{p-1}{=}CCOR^4 \quad \text{I}$$

II, III: CH₂CH₂COOH; IV: CH₂CH₂COOH

II X=S, III X=C—S—C(S)N(C₂H₅)CO

n — 1 или 2; m — 1 — 4; R^2 — O, S или — NR^3; R^1 и R^3 — алкил или арил; p — 1 или 2; R^4 — неметаллич. атомы для замыкания цикла роданина, 2-тио-2,4-(3,5)-оксазолдиона или 2-тиогидантоина; R^5 — неметаллич. атомы для замыкания цикла бензоксазола, бензотиазола, бензоселеназола, α- и β-нафтоксазола, α- и β-нафтотиазола, α-и β-нафтоселеназола, тиазолина, тиазола, селеназола, оксазола, хинолина или 3,3-диалкилиндоленина. В частности, получены красители (II—IV). Е. К.

63034 П. Азатиазолоновые цианиновые красители. Дербишир (Azathiazolone cyanine dyes. Der-

b y s h i r e H e n r y G.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 507565, 23.11.54

Описаны азатиазолоновые цианиновые красители общей ф-лы $[RN = (= CH - CH =)_{n-1} = C(R^2) - N = C - S - CH_2 - CO - NR^1]X$ (R — алкил, оксиалкил, алкоксиалкил, арил или аралкил; R^1 — алкил, аллил, арил или аралкил; R^2 — остаток N-содержащего гетероцикла, обычного для цианиновых красителей типа; X — анион; $n = 1$ или 2). В частности, описаны следующие красители общей ф-лы (I), где а) R — C_2H_5; R^1 — $CH_2CH = CH_2$; $R^3 + R^4 = 3^1$-этоксибензоостаток; б) R — C_2H_5; R^1 и R^4 — C_6H_5; R^3 — CH_3; и в) R — CH_3; R^1 — C_6H_5; $R^3 + R^4$ = бензоостаток. Iб и Iв получают р-цией в-в общей ф-лы (II) с $BrCH_2COOH$. В. У.

См. также: 61124, 61126

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

63035. Совещание по исследованию и развитию производства эфирных масел и душистых веществ в Индии.— (First symposium on research and development in Indian essential oils and aromatic chemicals.—), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 2, 203—207 (англ.)

Материалы первого индийского совещания по состоянию, задачам и перспективам эфиро-масличной пром-сти Индии и пром-сти синтетич. душистых в-в. Е. С.

63036. Эфирные масла и их применение в фармакологии. Ш о р т (Essential oils and their pharmaceutical applications. S h o r t G. R. A.), Perfum., and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 2, 53—56; Chem. Prod., 1956, **19**, № 3, 108—110; Pharmac. J., 1956, **176**, № 4814, 75—77 (англ.)

Лекция по вопросу произ-ва эфирных масел и применения их в фармакологии. И. В.

63037. О влиянии условий хранения на семена кориандра. Т а н а с е н к о Ф. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 4, 8—12

Изучалось влияние условий хранения семян кориандра (СК) на их качество СК хранились в крытых складах, в бунтах, открытых и закрытых брезентами. Найдено, что состояние СК в крытых складах наиболее удовлетворительное. При хранении СК в бунтах происходят значительные потери эф. масла, особенно во втором слое, имеющем повышенную влажность и содержащем плесень, и потери в весе за счет разложения белковой части семян. Хранение СК в бунтах, особенно открытых, приводит к значительному ухудшению качества эф. масла в верхних слоях семян, что отрицательно сказывается на качестве всего эф. масла, полученного из этой партии. При включении в бунт партий кориандра с влажностью 17% создаются условия для повышения т-ры до 80°, при этом теряется около 30% эф. масла и значительно ухудшается качество эф. и жирного масел. Для лучшего сохранения СК рекомендуется загружать их в склады с влажностью до 12—13%, при этом склады необходимо проветривать. При вынужденном хранении в бунтах придавать последним форму пирамид. Бунты необходимо накрывать брезентами, причем при влажности СК на вершине бунтов выше 12% укладывать деревянные коньки для образования свободного пространства между СК и брезентом. Избегать попадания внутрь насыпки бунта партий влажного и замореного кориандра. Производить подработку СК при закладке на длительное хранение с целью снижения влажности и сорности. И. В.

63038. Отдушки для мыла и синтетических моющих средств. К и л м е р (The perfuming of soaps and synthetic detergents. K i l m e r E v e r e t t D.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 11, 1265—1267 (англ.)

Изучается эффективность ароматич. свойств душистых в-в в мылах. Е. Ш.

63039. Применение некоторых исходных продуктов в косметике. Г у л ь е л ь м и н а (Emplois de certaines matières premières en cosmétologie. G u g l i e l m i n a L o u i s), Inds parfum., 1955, **10**, № 11, 455—460 (франц.)

Обзор свойств и применение в косметике антигистаминных в-в [(диметиламинометил-1-этил)-N-дибензо-*n*-тиазин, (диметиламиноэтил)-N-*n*-метоксибензиламилопирин, пиперидиноэтил-2-бензодиоксан], ряда тиосоединений (применяемых для перманента и в депиляторных препаратах), в-в, предохраняющих кожу от солнечных ожогов, продуктов, применяемых в препаратах для волос, в лаке для ногтей, пудре и гриме. Применение силиконов в губных помадах и в кремах, предохраняющих кожный покров от раздражающих в-в. Библ. 44 назв. Е. С.

63040. Фазовые изменения в косметических эмульсиях. М а н х е й м (Phase changes in cosmetic emulsions. M a n n h e i m P. A.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 9, 924—926, 930 (англ.)

Указано, что мыла могут быть эмульгаторами для систем двух типов «масло в воде» и «вода в масле». Разбавленные мыла применяются для получения эмульсий первого типа; безводн. мыла для получения эмульсий второго типа. Устойчивость эмульсии повышается при введении эмульгатора для системы противоположного типа, т. е. в эмульсию «масло в воде» вводится эмульгатор для системы типа «вода в масле» и наоборот. На устойчивость эмульсий влияет порядок введения компонентов. И. В.

63041. Зубные пасты. Обзор рецептур. — (Dentifrices. A review of formulation.—), Pharmac. J., 1955, **174**, № 4762, 96—99 (англ.)

63042. Косметические аэрозоли. Части 1, 2, 3. С т р и т ф и л д (Cosmetic aerosols. Parts 1, 2, 3. S t r e a t f i e l d H e n r y), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 12, 1400—1406; 1956, **29**, № 1, 67—71, № 2, 198—202 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв. Н. Л.

63043. Крем для рук. Я н о в и ц (Hand cream from another point of view. J a n o w i t z H e r b e r t C.), Amer. Perfumer and Arom, 1956, **67**, № 1, 30 (англ.)

Дана рецептура крема для рук, в состав которой входит 2%-ный р-р метилцеллюлозы, цетиловый спирт, ланолин и другие компоненты. И. В.

63044. Средства для ухода за кожей головы и волосами. 3. Препараты для перманентной завивки, в частности, тиогликолевая кислота, тиоглицерин, тиомолочная кислота. Б ё с с (Kopf- und Haarpflegemittel. 3 Dauerwellpräparate mit besonderer Berücksichtigung von Thioglykolsäure, Thioglyzerin und Thiomilchsäure. B ö s s J u l i u s), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 8, 205—206; № 9, 233—235; № 10, 256; № 11, 281—282, № 12, 303—304; № 14, 375, 376; № 15, 400; № 16, 420 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор патентов, касающихся средств и методов завивки волос. Часть 2, см. РЖХим, 1954, 40544. А. Б.

63045. Характер действия освежителей воздуха. М о н к р и ф (How air fresheners work. Anaes-

thetisation not a factor. Moncrieff R. W.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 8, 807—815 (англ.)

Для определения характера действия освежителей воздуха (О) органолептически определяли запах 48 пахучих в-в, принадлежащих к различным хим. классам: 1) отдельно, 2) совместно с О и 3) через 20 сек. после определения запаха О. Найдено, что интенсивность запаха в третьем случае была больше, чем во втором, что указывает на нейтрализующий характер действия О и полностью отвергает анестезирующий эффект. М. К.

63046. Характер действия освежителей воздуха. **Монкрифф** (How air fresheners work. Whether or not an air freshener operates by masking. Moncrieff R. W.), Perfecm. and Essent. Oil. Rec., 1955, **46**, № 6, 189—196; № 7, 227—231 (англ.)

Экспериментально установлено, что дезодорирующее действие освежителей воздуха не может быть объяснено их маскирующим эффектом. М. К.

63047. Сравнительные испытания действия пантотеновой кислоты и «Роникола» при заболеваниях волос. **Юон** (Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit der Pantothensäure und des «Ronikol» bei Erkrankungen des Haarbodens. Etude clinique comparative de l'action de l'acide pantothénique, du panthénol et du ronicol dans les affections du cuir chevelu. Juon. M.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 11, B 47/567—B48/568; № 12, B 53/621—B55/623 (нем.); Ind. parfum., 1955, **10**, № 12, 508—510 (франц.)

Испытано действие повышенных доз пантотеновой к-ты (I) при ее комбинированном введении в организм (преимущественно внутривенно) на людях с нарушенным ростом волос. Установлено, что в большинстве опытов (до 75%) с применением препарата I при нарушенной деятельности щитовидной железы за короткое время (~14 дней) прекращается выпадение волос и начинается некоторый их рост. Применение половых гормонов показало хорошие результаты против выпадения волос и образования перхоти, вызванных нарушением гормональных функций. Хорошие результаты получены при инъекции ацетилхолина. Испытание «Роникола» (пиридин-карбинол) — рекламируемого средства для укрепления волос, в условиях постановки опытов не дали положительных результатов. А. В.

63048. Токсическое и аллергическое действие красок для волос. **Пек** (Complications toxiques et allergiques aux teintures pour cheveux. Peck Sammel M.), Parfum. mod., 1955, **48**, № 48, 61—63 (франц.)

Обзор красок для волос: металлич. растительных и синтетич. их недостатки, преимущества и предъявляемые к ним требования. Библ. 42 назв. Е. С.

63049. Составление и испытание губных карандашей. **Кунцман** (Aufbau und Prüfung von Lippenstiften. Kunzman Th.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 15, 439; № 16, 464; № 17, 491 (нем.)

Обсуждается кол. содержание красителей, в частности эозина (1—3%), в составе губных карандашей (ГК). Указано, что водорастворимые красители почти не применяются. Приведены составы красок для пяти тонов ГК. Устранение жирного блеска достигается применением TiO_2, каолина; в последнее время их заменяют фарблаками (в кол-ве 7—10%). Указано на применение антиоксидантов для стабилизации входящих в ГК жиров. Даны рецептуры ГК, в большинство которых входит касторовое масло (22—65%), пчелиный воск (7—28%) и ланолин. Новые виды сырья — изопропиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой к-т, глицеринмоностеарат, бутилстеарат, диацетилмоностеарат. Рекомендуются душистые в-ва для составления отдушек для ГК. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 33896. Р. М.

63050. Анализ лаков для ногтей. **Ньюбергер** (Analysis of nail lacquers. Newburger S. H.), J. Assoc., Offic. Afric. Chemists, 1955, **38**, № 2, 524—532 (англ.)

Разработан метод анализа бесцветных лаков, содержащих нелетучие компоненты: нитроцеллюлозу (НЦ), *н*-бутилфталат (БФ) и арилсульфонамид-формальдегидную (АСФ) смолу. НЦ из лака, разбавленного ацетоном, осаждают горячим C_6H_6. Из фильтрата, представляющего собой смесь смолы с пластификатором, отделяют остатки НЦ и полученный после выпаривания осадок растворяют в 80%-ном метаноле и экстрагируют петр. эфиром. Из экстракта выделяют БФ или его смесь с трикрезилфосфатом (ТКФ), а из р-ра в метаноле экстракцей $CHCl_3$ извлекают АСФ смолу. Анализ дает несколько повышенное содержание НЦ (102—103%), слегка сниженное для БФ (99,5—96,8%) и заметно сниженное для смолы (86,8—84,5%), абсорбируемой, вероятно, НЦ и БФ. Компоненты лака идентифицировали по их ИК- и УФ-спектрам. Приведены результаты анализов нескольких смесей указанных в-в и их спектрофотометрич. кривые. ИК-спектр дает возможность обнаружить в смеси в-ва, присутствие которых было неизвестно. УФ-спектр дает возможность определить кол-во каждого в-ва в двойных смесях. Предложенный метод, применим к окрашенным, т. е. содержащим пигмент матовым лаком для ногтей. Не решена задача количественного разделения НЦ с пигментами, а также идентификации летучих компонентов лака, напр. камфоры. Б. Д.

63051 К. Наука и искусство в парфюмерии. **Сагарин** (Science and art of perfumery. 2 d. ed. Sagarin Edward. Greenberg, 1955, 220 p. ill., 3.50 doll.) (англ.)

63052 П. Метод выделения составных частей хлорофилла из растительного материала. **Гисволд** (Method of isolating chlorophyll constituents of plant material. Gisvold Ole). Пат. США 2713584, 19.07.55

Патентуется метод получения щел. солей хлорофиллина (I) из сока люцерны. Сок нагревают до коагуляции хлорофилла (II) и сопутствующих в-в. Коагулят отделяют и экстрагируют органич. р-рителем, не смешивающимся с водой и р-ряющим I, но не растворяющим II (напр., алифатич. кетоны, спирты и эфиры, содержащие соответственно 5—8, 6—8 и 4—8 атомов С, алифатич. углеводороды или хлорированные углеводороды). Экстракт отделяют и с помощью щел. водн. р-ра селиктивно омыляют эфирные группы II, не затрагивая сопутствующие жиры. Водн. слой отделяют и промывают алифатич. спиртом, содержащим 4—5 атомов С. После удаления р-рителя получают I. В. Ч.

63053 П. Косметический препарат для обработки волос и способ его применения. **Тюрессон** (Sätt att behandla levande hår jämte kosmetisk preparat för utövande av sättet. Thyresson N.) [C.-E. Holmgdist]. Швед. пат. 147343, 19.01.54

Препарат, наносимый на кожу, содержит S или в-во, отщепляющее S, и в-во, способное ускорять присоединение S к двойным связям. Б. Ф.

63054 П. Средство для защиты кожи. **Вейцель** (Hautschutzmittel. Weitzel Günther) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906371, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11070 (нем.)]

Средство для защиты кожи содержит синтетич. эфиры высокомолекулярных одноатомных спиртов и жирных к-т, из которых по крайней мере один компонент имеет разветвленную углеродную цепь. Компоненты из нормальных цепей должны содержать большое число атомов С, напр. 18, а из разветвленных меньше, напр. 9. И. Э.

63055 П. Способ получения порошка для чистки зубов. Мосс, Шилб (Dental polishing agent and method of producing same. Moss Henry Y., Schilb Theodore W.) [Monsanto Chem. Co.]. Пат. США 2697024, 14.12.54

Предлагается в качестве порошка для чистки зубов безводн. дикальцийфосфат с размером частиц 2—15 μ, который получают отмучиванием дикальцийфосфата с частицами размером 2—38 μ с последующим обезвоживанием при нагревании. О. М.

63056 П. Зубные средства, содержащие соли фтора (Dentifrices containing fluorides) [Sterling Drug, Inc.]. Англ. пат. 723718, 9.02.55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 6, 674 (англ.)]

Для терапевтич. применения патентуются зубные препараты, содержащие в качестве существенной составной части F в виде растворимых в воде неорганич. фторидов, напр. NaF, SnF_2 или KF, и микрокристаллич. $Al(OH)_3$ в качестве очищающего и полирующего в-ва. Другие ингредиенты препаратов не должны осаждать из водн. р-ра растворимые фториды. Предпочтительно прибавлять 0,1—2% растворимых фторидов. Подобные зубные препараты, содержащие F в легко усвояемой форме, благоприятно действуют на зубную эмаль, предотвращая или уменьшая кариозные процессы. Ю. В.

63057 П. Зубная паста (Paste dentifrice) [Amm-I-Dent, Inc.]. Англ. пат. 710129, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii 781 (англ.)]

Патентуется зубная паста, в состав которой входит антибиотик (пенициллин, ауреомицин, террамицин, стрептомицин, неомицин, грамицидин или их производные), нормальный жидкий углеводород, полирующее в-во, моющее в-во, органофильный желирующий компонент. Антибиотик, полирующее и моющее в-ва диспергируют в углеводороде и получают смесь, не содержащую соединений, в состав которых входит одна или несколько групп OH. Паста содержит, напр. (в %): бентон 5; $CaCO_3$ 43,45; лаурилсульфоацетат Na 5; ароматизирующее в-во 1, сахарин 0,2%, Na-соль пенициллина G (500 *ед/г*) сколько надо, углеводородное масло до 100%. Л. М.

См. также: 61464—61466, 62005, 63378, 63420, 63485, 63522

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

63058. Производство каучука на Востоке. Кильсгорд (Rågummiproduktion i østen. Kilsgaard Knud), Ingeniøren, 1954, 63, № 20, 460—462 (дат.)

Обзор произ-ва твердого каучука, латекса и его концентратов, порошкообразных каучуков, производных каучука. Д. С.

63059. Щелочной метод определения содержания каучука в кок-сагызе. Часть II. Корни однолетнего и двухлетнего кок-сагыза. Линь Чжун-Сянь (用碱煮法測定青橡膠之含量. 部分II. 一二年生鮮草根. 林仲賢), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 5, 213—214 (кит.)

Часть I см. РЖХим, 1954, 42290.

63060. Натуральный каучук для применения при низких температурах. Флетчер (Natural rubber for service at low temperatures. Fletcher W. P.), Rev. gen. caoutchouc, 1955, 32, № 8, 722—725; Rubber Developments, 8, № 1, 2—7 (англ.; рез. франц., нем., исп., итал.)

Застекловывание изучалось с помощью торсионного маятника. Резиновый образец является упругим элементом системы; инерция системы связана с кареткой, подвешенной на тросе, модулем кручения которого можно пренебречь по сравнению с модулем образца. Момент инерции системы меняется с помощью сменных стержней и подбирается так, чтобы система свободно колебалась с частотой 26 *гц*. По затуханию колебаний определяется модуль резинового образца. Т-ра испытания меняется от — 120° до + 160°. Резкое повышение модуля резин из НК наблюдается в области т-р более низких, чем у резин из GR-S, но более высоких, чем из силиконового каучука или «арктического GR-S(XPR D70). Практически НК равноценен бутадиенстирольному сополимеру 85/15 и бутадиенизопренстирольному сополимеру 80/8/12. Введение в НК диизоктилсебацината или диизооктиладипата понижает т-ру стеклования. Прочностные характеристики при этом снижаются меньше, чем для пластифицированных СК. При выдержке резиновых изделий при низких т-рах (от 0° до —40°) происходит кристаллизация, вызывающая нежелательное изменение свойств материала и релаксацию напряжения. Результатом последней является значительная деформация. Присутствие жирных к-т в сыром и вулканизованном НК ускоряет кристаллизацию в 4 раза. Вулканизаты медленнее кристаллизуются, чем сырой НК. Скорость кристаллизации зависит от выбора ускорительной группы. Быстрее всего кристаллизуются смеси, вулканизованные с перекисями, затем по уменьшению скорости идут: тиурам без S, сантокюр, каптакс. Небольшие хим. модификации молекулы НК перед вулканизацией могут очень значительно замедлить кристаллизацию. А. Л.

63061. Термическая деструкция неопрена. Тории, Хосии, Иссики (ネオプレンの熱分解。鳥居忠一，星井清，一色節也)，日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 1, 3—8 (япон.; рез. англ.)

Исследовали неопрены GNA; W; WRT. Небольшие кусочки каучука нагревали в токе N_2 и O_2, колич. определяли выделяющийся HCl и устанавливали кол-во деструктированного каучука. Исследовали влияние O_2, выделившегося HCl, небольших кол-в сажи, ZnO, $MgCl_2$ и др. Как и в случае поливинилхлорида, р-ция отщепления HCl каталитич. ускоряется O_2, но не зависит от выделяющегося HCl. Это каталитич. действие связано с механизмом кислородной вулканизации. Деструкция неопрена наступает после завершения р-ции отщепления HCl. В. Ш.

63062. От синтетического каучука до силиконов. Фоккедей (Van synthetische caoutchout tot siliconen. Fockedey G.), Fermentatio, 1955, № 4, 190—203 (фламанд.)

63063. Полимеры и сополимеры изобутилена. Блури (Polymères et copolymères de l'isobutylènes. Blouri Byouk), Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 924—928 (франц.)

Обзор. Библ. 62 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 23793. Д. С.

63064. Хайпалон, неопрен, натуральный каучук. Некоторые характеристики. Сверд (Hypalon-neopren-naturgummi. Några karakteristika. Swärd Gunnar), Plastvärlden, 1955, 5, № 10—11, 166—167, 170 (швед.)

Обзор данных по хим. и озоностойкости. Д. С.

63065. Исследование текучести каучука. Кубота, Кондэ, Такамори, Курои, Симода (受賞優秀報文要旨。ゴムの流動性に關する研究。久保田威夫，小出武城，高盛一雄，黒井徹雄，下田哲雄)，日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 6, 353—354 (япон.)

С помощью пластометра Гудрича изучалось отношение между пластометрич. вязкостью и т-рой и мол. весом и вычислялась энергия активации текучести.

Установлена связь этих величин с вязкостью по Муни. Ц-Ч-Д.

63066. Растворение вулканизатов в связи с проблемой анализа резины. Уэйк (The dissolution of vulcanized rubbers and its bearing on problems of rubber analysis. Wake W. C.), Rubber Chem. and Technol. 1954, **27**, № 2, 535—541 (англ.)

Растворение осуществляется при нагревании измельченной резины при 150—175° в р-рителе при непрерывном пропускании воздуха. Кинетика процесса растворения описывается ур-нием мономолекулярной р-ции. Полное растворение при 180° резин из НК осуществляется за $^1/_2$ часа. В атмосфере N_2 за 2,5 часа растворяется 1%. Кажущаяся энергия активации процесса растворения вулканизатов зависит от р-рителя. Определенной зависимости между пределом набухания и скоростью растворения вулканизата в данном р-рителе нет. Процесс растворения вызывается окислительной деструкцией молекулярных цепей. При этом возможно также протекание вторичных процессов структурирования. Р-ритель препятствует структурированию. Для целей анализа необходимо выбирать р-ритель, который бы полностью смешивался с полимером при т-ре растворения. Удобно вести процесс при кипении р-рителя. Рекомендуется непрерывное пропускание воздуха через р-р, особенно в случае резин из GR-S. Скорость растворения выше при применении высококипящих р-рителей, напр. α-нитронафталина (305°). Для определения иодного числа рекомендуется использовать ароматич. р-рители с одной или несколькими электрофильными группами в ядре. З. Т.

63067. Исследование масел, применяемых для изготовления масляных каучуков, с помощью ультрафиолетовых лучей. Прем, Дьюк (Ultra-violet examination of oils used in masterbatching rubber polymers. Prem D., Duke J.), Rubber World, 1955, **133**, № 3, 383—388 (англ.)

Исследовались спектры поглощения УФ-лучей десяти производственных масел (Dutrex 20, Califlux 550, Gulf NE-C, Sundex 170, SPX-97, Sundex 53, Roxtone 180, Circosol-2XH, Cyclolube, Necton 66), трех масел, полученных по методу Ростлера (см. РЖХим, 1955, 15240), а также продуктов хроматографич. разделения каждого масла на силикагеле. Выделялись неароматич. (I), ароматич. (II) и полярная (III) фракции. I поглощает УФ-лучи незначительно и в этом отношении является просто разбавителем масла. II имеет спектры, аналогичные таковым для исходного масла, но с более резкими экстремумами. III по величине поглощения приближается к II, но со слабо выраженными максимумами. Во всех изученных образцах присутствуют в-ва с ненасыщ. кольцами. В. К.

63068. Крепление каучука к металлам. IX. Крепление с помощью хлорированного каучука. 1. Ямато, Аояги. X. Крепление с помощью хлорированного каучука 2. Ямато, Акаси (Bonding of rubber to metal. IX. Bonding with clorinated rubber. 1. Yamato Tatsumi, Aoyagi Ikuo. X. Bonding with clorinated rubber. 2. Yamato Tatsumi, Akashi Masao) 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Ind. Japan, 1953, **26**, 458—461; 461—464 (япон.), Chem. Abstrs, 1955, **49**, 6641 (англ.)

Исследовалось крепление протекторной резины к железу.

63069. Крепление каучука к металлам. XI. Крепление с помощью хлорированного каучука. 3. Ямато, Сирахама. XII. Крепление с помощью циклокаучука. 1. Ямато, Куроэ, Мидзоками (ゴムと金属との接着. 第11報. 鹽化ゴムに依る接着. 其の 3. 大和達實, 白浜升章), 第 12 報. 環化ゴム に依る接着. 其の 1. 大和達實, 黒江九州男, 溝上季彥), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, **27**, № 7, 434—441, 442—447, 485—486 (япон.; рез. англ.)

XI. Свойства и строение хлорированного каучука (ХК) зависят от условий его получения. ХК был получен пропусканием газообразного Cl_2 в р-р светлого крепа в CCl_4; таким же образом, при одновременном воздействии перекиси бензоила или УФ-лучей или того и другого вместе; хлорированием гидрохлорированного каучука, приготовленного разными способами. Проба с анилином (по Ван Амеронгену) показала, что в ХК имеется активный Cl, реагирующий с анилином, и Cl, не реагирующий с последним. Наибольшее кол-во неактивного Cl образуется в относительно ранний период хлорирования, особенно при облучении р-ра УФ-лучами. Этому моменту соответствует наибольшая величина адгезии. При дальнейшем хлорировании кол-во неактивного Cl и адгезия постепенно падают. Наличие циклич. структуры в ХК повышает, до некоторой степени, прочность связи с металлами. Максим. прочность связи достигается в том случае, когда полярность ХК становится промежуточной по величине между полярностью каучука и полярностью поверхности железа.

XII. Циклокаучук был получен при воздействии хлористого железа, хлористого олова или *п*-толуолсульфохлорида на р-р НК. Определены коэфф. преломления, вязкость и степень ненасыщ. циклокаучука. Прочность крепления каучука к металлу может быть повышена нанесением на поверхность железа сначала слоя циклокаучука с высоким коэфф. преломления (>1,5360), а затем с коэфф. преломления <1,5630. После достижения определенной степени циклизации адгезия каучука к металлу уменьшается. И. Х.

63070. Оценка резин на испытательной машине Инстрон. Геман, Клиффорд (Rubber evaluations with Instron testing machine. Gehman S. D., Clifford R. P.), Rubber Chem. and Technol., 1954, **27**, № 2, 503—520 (англ.)

Для испытания резин на растяжение или сжатие использована машина Инстрон, позволяющая расширить и улучшить технику испытаний резины (Burr и др., Electronics, 1949, **22**, 101; Trans Am. Soc. Mech. Engrs., 1949, **71**, 789). Машина представляет собой систему двух траверс, двигающихся вертикально от привода мотора. Скорость движения траверс с укрепленными на них зажимами для образцов изменяется от 0,5 до 500 *мм/мин* и регулируется сервомеханизмом. Растяжение может осуществляться как до заданной деформации, так и до заданной нагрузки. Напряжение измеряется с помощью манометрич. камеры. Электронная система усиления позволяет широко изменять диапазон нагрузок (2 *Г*—2200 *кГ*). Прибор позволяет записывать кривые растяжения на диаграмму, движущуюся синхронно с траверсами со скоростью 5—1270 *мм/мин*. Для устранения влияния неоднородности деформации при растяжении образцов, имеющих форму лопаток, применяется спец. приспособление, дающее возможность регистрировать смещение двух точек образца, находящихся в зоне однородной деформации. Ошибка в определении смещения траверс составляет сотые доли *мм*. Машина позволяет при растяжении быстро переходить с одной скорости на другую, а также изменять направление движения траверс, благодаря чему можно получать повторные циклы растяжения-сокращения и гистерезисные петли. Можно также получать кривые ползучести и релаксации напряжения, записывать свободные колебания груза, подвешенного на образце, определять прочность резин и испытывать сырые резиновые смеси. Для иллюстрации работы машины и ее возможностей приведены данные испытания некоторых резин. М. Х.

63071 К. Вулканизация, конечная операция в производстве шин. Тришка (Vulkanizálás, befejező müveletek a pneumatik gyártásánál. Triska Ernö). Budapest, 1954, (1955) 106 l., 20 Ft (венг.)

63072 П. Резиновая губка из вспененного латекса с усилителями. Мак-Клур (Eponge de caoutchouc en mousse de latex renforcée. McClure Earl F.) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1097512, 6.07.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 1, 109 (франц.)]

Резорцинформальдегидная смола конденсируется в частично вспененном латексе. М. Л.

63073 П. Способ и аппарат для изготовления губчатых резиновых изделий. Олдерфер (Process and apparatus for the manufacture of sponge rubber products. Alderfer Sterling W.) [Edward D. Andrews]. Канад. пат. 515603, 9.08.55

Для получения пористой пластины из губчатой резины и ткани, на последнюю наносят слой вспененного латекса, содержащего желатинирующий агент. Латекс желатинируют, ткань натягивают и через нее и поры латекса продувают под давлением горячий воздух в течение времени, требуемого для вулканизации. Установка состоит из устройства для нанесения на ткань, непрерывно продвигающейся по транспортеру с гладкой верхней поверхностью, слоя вспененного латекса с желатинирующим агентом, далее камеры желатинирования и вулканизационной. Перед входом в камеру жалатинирования над транспортером расположен нож, оставляющий на ткани равномерный слой вспененного латекса, далее имеется приспособление для пропускания второго, непроницаемого для латекса полотна между ножом и пеной и для накладывания его в это время на латекс. Ткани с латексом продвигаются через суженную щель по транспортеру через камеру желатинирования, в конце которой снимается верхнее полотно. Наконец, транспортер продвигается через вулканизационную камеру, где происходит вулканизация латекса на ткани. М. Л.

63074 П. Способ и аппарат для восстановления латексной пены. Флад, Маллиган (Method of and apparatus for reclaiming latex foam. Flood David W., Mulligan Ralph A.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2719830, 4.10.55

Сенсибилизованную латексную пену всасывают вместе с десенсибилизирующим в-вом и при помощи вакуума переводят в камеру, где пену можно восстановить. М. Л.

63075 П. Волокнистый листовой абсорбирующий материал и способ его изготовления. Ноттебом (Absorbent fibrous sheet material and process of manufacturing the same. Nottebohm Carl Ludwig) [Pellon Corp.]. Пат. США 2719795, 4.10.55

Для получения гибкого, пористого, волокнистого листового материала с высоким сопротивлением разрыву и истиранию, обильно поглощающего воду, предварительно стабилизуют рыхлый ваточный холст из перепутанных, тонких прочесывающихся на кард-машине волокон. Большая часть волокон набухает в воде. Ваточный холст равномерно пропитывают разб. вулканизующимся каучуковым латексом и уплотняют в лист, который сушат без применения давления. При этом, на 100 вес. ч. волокон отлагается 20—133 вес. ч. непористых каучуковых частиц. Волокна связываются между собой главным образом в точках их пересечения; между волокнами остается много достаточно больших пор в плоскости листа. Стабилизованный материал усиливают, впрессовывая в него, по крайней мере, с одной стороны, вулканизующийся каучуковый латекс в виде тяжелой, текучей водн. суспензии с 8—20 вес. % вулканизующегося каучука и 100—275 вес. ч. на 100 ч. каучука-наполнителя, высокомолекулярного углевода или смеси углеводов с водорастворимыми солями щел. металлов в кол-ве, не большем двойного веса углеводов. Листовой материал вновь сушат, и на волокнах и на отложившихся ранее непористых частицах каучука оседают вновь каучуковые частицы с диспергированным колл. наполнителем. Кол-во этих покрывающих частиц должно быть достаточно для усиления волокнистого скелета, но недостаточно для заполнения промежутков между волокнами. Материал нагревают без давления; при этом каучук полностью вулканизуется. Листовой материал обрабатывают водой для удаления наполнителя, и сушат. Готовый продукт стабилизован непористыми резиновыми частицами и усилен микропористыми частицами, поры которых сообщаются с полостями между волокнами. М. Л.

63076 П. Изомеризация каучука в присутствии растворителей (Procédé pour isomériser du caoutchouc en présence de solvants) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1095272, 31.05.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 12, 1168 (франц.)]

Прибавлением к р-рителю вместе с НК изомеризующего агента (галогенида неметаллич. элемента, в частности, BF_3) одновременно производят растворение и изомеризацию. Р-ция идет очень быстро при 90—140°. Затем достаточно осадить и промыть осадок. Для улучшения растворимости и совместимости с льняным маслом и др., р-цию следует вести в присутствии фенолов. М. Л.

63077 П. Каучуки, связанные со смолой. Беммелс (Resin bonded rubbers. Bemmels Cyrus W. [Permacel Tape Corp.]. Канад. пат. 515276, 02.08.55

Приклеивающаяся при надавливании клейкая лента состоит из подкладки, покрытой адгезивным материалом из соединенного со смолой НК или СК и наполнителя. Каучук, составляющий бо́льшую часть адгезивного материала, химически связан с меньшим кол-вом *n*-алкилфенолкарбинольной смолы в стадии А или В. Этот продукт устойчив в мягком гибком состоянии при объеме набухания 20—36. М. Л.

63078 П. Вулканизаты бутилкаучука. Милс (Compositions vulcanisées de caoutchouc «Butyle». Mills George S.) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1091918, 15.04.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 12, 1168 (франц.)]

Для увеличения стойкости к окислению вулканизатов бутилкаучука, в особенности в присутствии водяного пара, к смеси из бутилкаучука прибавляют 2,6-диметилолфенол, замещенный в положении 4, и трифенилсурьму. М. Л.

63079 П. Химическое видоизменение бутилкаучука и получаемый таким образом продукт. Питерсон, Батс (Modification chimique du caoutchouc «Butyle» et produit obtenu. Peterson Lester C., Batts Harvey) [United States Rubber Co.], Франц. пат. 1094084, 11.05.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, 32, № 12, 1168 (франц.)]

Для ускорения вулканизации бутилкаучука диметилолфенолами, его вулканизуют в присутствии небольшого кол-ва твердого хлорированного парафина. М. Л.

63080 П. Способ химического видоизменения бутилкаучука и получаемые таким образом продукты. Питерсон, Батс (Procédé de modification chimique du caoutchouc. «Butyle» et produit obtenu. Peterson Lester C., Batts Harvey J.), [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1094097, 11.05.55 [Rev. gén caoutchouc., 1955, 32, № 12, 1168 (франц.)]

Для ускорения вулканизации бутилкаучука диметилолфенолами, его вулканизуют в присутствии небольшого кол-ва галогенида тяжелого металла (в частности, Sn, Fe или Zn). М. Л.

63081 П. Способ приготовления резиновых смесей. Фер (Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. Fehr Karl). Пат. ФРГ 937126, 29.12.55

Для лучшего смешения НК или СК с ингредиентами в него вводят в любых отношениях галоидированные высокомолекулярные алифатич. или ароматич. соединения, напр., высококипящие смолы (или их погоны), пек, битумы, асфальтиты или их смеси. Действие этих в-в особенно эффективно при их галоидировании в присутствии хлоралифатич. и металлич. катализаторов (особенно, порошка Al). Хлорированный продукт растворяется в хлорароматич. и хлоралифатич. (или в одних хлоралифатич.) р-рителях (напр., монохлорнафталине). Введение наполнителей облегчается, если галоидирование происходит при воздействии УФ-света. При прибавлении S или ее соединений рекомендуется предварительно растворить их в галоидированных указанным способом соединениях. Пример: 100 ч. пека растворяют в 50 ч. монохлорнафталина и прибавляют 10—20 ч. перхлорэтилена. В присутствии 3% порошка Al и при УФ-облучении вводят галоид. Если требуется, отгоняют не вступившие в р-цию перхлорэтилен или избыток р-рителя (монохлорнафталина). Получают вязкий смешивающийся с каучуком продукт, к которому можно прибавить требуемое кол-во S и сажи. М. Л.

63082 П. Обработка каучука с сажей. Док (Rubber-carbon black treatment. Doak Kenneth W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2720499, 11.10.55

Натуральный каучук, каучукоподобные полимеры алифатич. диенов с двойными сопряженными связями или сополимеры диенов с другими ненасыщ. сополимеризующимися соединениями смешивают с относительно большим кол-вом усиливающей сажи и с 0,5—3 ч. (на 100 ч. каучука) гексахлорциклопентадиена, нагревают до т-ры $> 135°$, при которой не происходит разрушения каучука, затем вводят вулканизующие и другие требуемые ингредиенты. Смесь формуют и вулканизуют. М. Л.

63083 П. Способ получения резиновых изделий с усилителем. Хиксон (Verfahren zur Herstellung von mit einem Verstärkungsmittel versetzten Kautschukartikeln. Hickson Roy) [Dunlop Rubber Co.]. Пат. ФРГ 930230, 11.07.55

К НК или СК прибавляют гуминовые к-ты (I) (кислый темнобурый коллоидн. материал, извлекаемый из торфа, почвы, битуминозного или полубитуминозного угля, углеводов или фенолов, лучше всего — из естественно окисленных углей открытых разработок), 5—25% (считая на I) в-ва (II), отщепляющего группу CH_2, напр. гексаметилентетрамин или полимер формальдегида, и поливиниловое соединение (III), напр. полимер винилацетата, винилацеталя, бутилацеталя, винилхлорида, его сополимера с винилацеталем или винилиденхлоридом, полихлоропрен и др. I или III вводят 10—110 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Смесь нагревают до т-ры взаимодействия I со II, предпочтительно при механич. обработке (5—40 мин. при 80—180°), если требуется, после прибавления вулканизующих агентов. Смесь формуют и вулканизуют. I можно растворить предварительно в едкой щелочи или непосредственно в дисперсии каучука и III. Из р-ра муравьиной или уксусной к-той одновременно осаждаются каучук, I и III. После промывки и сушки осадка прибавляют II и прочие ингредиенты. Можно получать маточные смеси. I усиливает резину или диспергирует в ней порошкообразные ингредиенты, напр. сажу. При взаимодействии I со II усиливающее действие значительно увеличивается. Вулканизаты отличаются в особенности большим сопротивлением разрыву и модулем, в особенности при растяжении до 15%. Эбонит, полученный с 1—5 ч. S, считая на каучук и равных частей каучука, и III, менее хрупок, чем обычный, кожеподобен, пригоден для изготовления подошв, аккумуляторных баков, щитов, дверных ручек и др. М. Л.

63084 П. Пасты красителей для каучука и пластмасс. Кунт (Farbpasten zum Färben von Kautschuk und Kunststoffen. Kunt Hans-Werner) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 930654, 21.07.55

Пасты красителей на шерстяном жире быстро вводятся в любых отношениях в окрашиваемую массу, не влияют вредно на ее хим. свойства или на старение и не выпотевают на поверхность готовых изделий, если сами краски не выпотевают. Применяют нейтр. шерстяной жир или с содержанием 2—3% свободных к-т, 0,1—0,9% воды и 0,01—0,04% золы. Уд. вес. жира 0,96, т. пл. $\sim 40°$, т. воспл. $\sim 240°$. М. Л.

63085. Противоокислители для каучука. Уэйт, Уайлд (Rubber antioxidants. Weight D., Wilde B. E.) [Monsanto Chemicals Ltd]. Англ. пат. 712447, 21.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 11, 512 (англ.)

В качестве противостарителя, не изменяющего окраски резин при старении, применяют дициклогексиламин. Лучшие результаты при окислении в кислородной бомбе и тепловом старении дают смеси примерно равных кол-в дициклогексиламина и 2, 4, 6-триалкилфенола, напр. 2,4-диметил-6-октил-, 2,6-диэтил-4-октил- и 2,6-дибутил-4-метилфенола. Пример: светлый креп 100, бланфикс 50, ZnO 5, TiO_2 5, стериновая к-та 1, S 2, тиурам 0,375, амин или указанная выше смесь 1. И. Х.

63086 П. Противоокислители. Брайс (Antioxidants. Brice George H.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 509243, 18.01.55

В резиновую смесь вводят небольшое кол-во в-ва с общей ф-лой (I), где $n = 1—6$, R и R′ — алкильные группы с 1÷8 атомами С, напр.: 2,6-*бис*-(2-окси-5-метил-3-*трет*-бутилбензил)-*n*-крезол, или 2,6-*бис*-(2-окси-5-метил-3-*трет*-бутилбензил)-2-*трет*-бутилфенол. В. К.

OH OH OH R′ CH₂ CH₂ R′ CH₃ R CH₃ n I

63087 П. Самозаклеивающиеся баки для горючего (Selfsealing fuel cells) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 715536, 15.09.54

Заклеивающее покрытие для пуленепробиваемых баков для горючего состоит из вулканизата без ZnO из некристаллизующегося и незатвердевающего СК. Каучук имеет плотность когезионной энергии 56—72 и представляет собой полимер сопряженных диолефинов, сополимер бутадиена со стиролом или изопреном, или сополимер бутадиена с изопреном и бутилакрилатом или стиролом и этилгексилакрилатом. Смесь содержит 0,1—0,4% S, 1—5% MgO, CaO или BaO, 5—25% сажи и 0,5—4% органич. ускорителя (тетраметилтиураммоносульфид, меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин или продукт конденсации бутиральдегида с анилином). Максим. модуль (400%) вулканизата 1,8—10,5 *кГ/см²*. Вулканизация 15—120 мин. при 188°. Вулканизат не твердеет и не кристаллизуется даже при —50°. В. Ш.

63088 П. Способ изготовления слоистой рельефной ткани. Барум (Process of producing of relief containing laminated fabric. Baroumes Nina). Пат. США 2718484, 20.09.55

Одну сторону упругой пластины из пенистой или губчатой резины накладывают на поверхность гибкого пластичного листа из мягкой кожи, ткани или фетра. Другую такую же пластину, сформованную с требуемым рисунком, накладывают на другую сторону первой пластины и покрывают вторым пластичным листом. М. Л.

63089 П. Материал для покрытия поверхностей. Мортуар (Produits de revêtements de parois. Mortoire R.) [Soc. Saumuroise du Caoutchouc]. Франц. пат. 1095579, 3.06.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 112 (франц.)]

Покрытие состоит из двух слоев: более толстого — грунтовки, получающегося агломерацией вулканизованных отходов, и второго—из каучука или поливинилхлорида. Покрытие изготовляют предпочтительно агломерацией при нагревании под давлением порошка резины в виде листа. На одну его сторону после шероховки накладывают тонкий лист вулканизующегося каучука или после нанасения клея—поливинилхлорид и нагревают под давлением. Этот материал пригоден в особенности для покрытия почвы. М. Л.

63090 П. Способ регенерации старой резины из натурального или синтетического каучука (Procédé pour régénérer le vieux caoutchouc naturel on synthetique) [Polyplast Ges. für Kautschukchemie m. b. H.]. Франц. пат. 1101034, 27.09.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 109 (франц.)

Отходы резины смешивают с эмульсией окисленных углеводородов, в частности обработанных нагреванием с азотной к-той, полученных селективным растворением минер. смазочных масел в фурфуроле. Окисленные экстракты прибавляют одновременно с пластификаторами, р-рителями, наполнителями и т. д. После 2 суток отдыха смесь обрабатывают 5—6 час. перегретым паром. М. Л.

См. также: 61708, 61717, 61722—61725, 63363

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

63091. Промышленность пластмасс в Японии за 10 лет и перспективы ее развития. —(プラスチックス工業 10 年の回顧と展望)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 1—99 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63092, 63093, 63112, 63113, 63118, 63120, 63123, 63124, 36126, 63130, 63132, 63139, 63140, 63164, 63165, 63168, 63266.

63092. Общие замечания о производстве пластмасс в Японии. Окада (総論. 岡田時夫)，プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 1—6 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63093. Пластмассы и синтетическое волокно. Мидзутани (合成纖維とプラスチックス. 水谷久一)，プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 57—59 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63094. Сырье для промышленности пластмасс. Штёкхерт, Бюлунд (Råvaror för plastindustrin. Stoeckhert Klaus, Bylund Åke), Plastvärlden, 1955, **5**, № 16, 323—324, 326, 329—330, 333, 335 (швед.)

Обзор ассортимента полупродуктов для пластмасс и пластиков, выпускаемых фирмами ФРГ (по материалам выставки в Дюссельдорфе 1955 г.). Л. П.

63095. Старение пластмасс под действием света. Рейтель (Alterung von Kunststoffen unter dem Einfluß von Licht. Raeithel Hildegard), Kunststoffe, 1954, **44**, № 7, 281—284 (нем.)

Обзор литературы по вопросам старения пленочных материалов. В обзоре рассмотрено влияние на процессы старения длины волны света, влияние на светостойкость пластмасс технологии их изготовления и хим. процесс разрушения под действием света отдельных пластиков (полиэтилена, галогенированных полимеров полистирола, целлюлозы и ее производных). С. Ш.

63096. Успехи в производстве и применении пластмасс.— (Plastics sparked by technology.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 13, 202—204 (англ.)

Обзор развития произ-ва пластич. материалов с повышенной теплостойкостью (фторопласты, кремний-органические и др.) и повышенной механич. прочностью (фенопласты, полистирол, совмещенный с каучуком, ориентированные акрилаты, облученный полиэтилен и др.). Л. П.

63097. Пластмассы.— (A müanyagokról.—), Jármüvek mezögazd. gépek., 1955, **2**, № 11, 327—239 (венг.)

Краткий обзор применения пластмасс. Л. П.

63098. Обла́сти применения синтетических полимеров. Зехтлинг (Die Grenzen der Kunststoffverwendung. Saechtling H j.), Ind.-Anz., 1954., **76**, № 58, 7—11 (нем.)

Описаны строение основных типов высокополимеров, их показатели механич. прочности, диэлектрич. свойства и хим. стойкость. Дана сравнительная характеристика пластмасс и важнейших конструкционных материалов. Начало см. РЖХим, 1956, 52463. Л. П.

63099. Пластмассы, применяемые в машиностроении. Часть I, II. Кавагути (機械工業に應用されるプラスチックス. 1,2. 川口寅之輔)， マシナリー， Масинари, Machinery (Tokyo), 1955, **18**, № 4, 317—320; № 5, 467—470 (япон.)

Часть I. Описаны физ.-мех. свойства фенольных, фуриловых, фурановых, эпоксидных, мочевинных, меламиновых, полиэфирных смол и пластмасс, полистирола, полиэтилена и других термопластов, а также области их применения.

Часть II. Дана краткая характеристика кремнийорганич. полиамидных смол и пластмасс, полистирола, поливинилкарбазола, полиэтилена, политетрафторэтилена, полихлортрифторэтилена, метилметакрилатов, поливинилхлорида и указаны области их применения. В. И.

63100. Применение пластмасс в кустарном производстве Швейцарии. Бергмайер (Kunststoffe in hand werklicher Verwendung. Bergmaier W.), Schweiz. Schlosser-Ztg., 1954, **55**, № 15, 551—554 (нем.)

Обзор. И. Р.

63101. Испытание пластмасс на дугостойкость. Мартин, Хотер (Arcing tests on plastics. Martin Thomas J., Hauter Raymond L.), SPE Journal, 1954, **10**, № 2, 13—15, 39, 42 (англ.)

Описан процесс испытания пластмасс на дугостойкость. Отмечено, что показатели дугостойкости возрастают в ряду: фенолформальдегидные пластмассы, модифицированные фенолформальдегидные пластмассы, полиэфирные пластмассы (I) с минер. наполнителями (МН), I со стеклянным наполнителем, эпоксидные смолы, меламиновые пластмассы, наполненные древесной мукой, меламиновые пластмассы с МН и политетрафторэтилен. Л. П.

63102. Измерение сопротивления пластмасс. Бюргерс (Weerstandsmetingen aan kunststoffen. Burgers A.), Plastica, 1954, **7**, № 6, 298—301, 314 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

На результат измерения сопротивления пластмасс существенно влияют: блуждающие токи, качество контакта между электродами и образцом, колебания в напряжении питания, т-ра (существуют изоляторы, у которых сопротивление при нагревании от 35 до 100° уменьшается в 10^5 раз), влажность (при увеличении относительной влажности от 25 до 90% сопротивление уменьшается более чем в 10^6 раз). Для измерения высоких сопротивлений пластмасс применялись следующие 4 метода: 1) метод вольтметра — амперметра (до 10^{11} *ом*); 2) потенциометрический метод (до 10^{13} *ом*); 3) мостик Уитстона (до $2 \cdot 10^{13}$ *ом*); 4) метод измерения

времени разряда эталонного конденсатора, включенного последовательно с измеряемым сопротивлением. А. Н.

63103. О синтезе светочувствительных пластмасс. **Шретер, Риггер** (Über die Synthese neuer lichtempfindlicher Kunststoffe. Schröter G.-A., Riegger P.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 7, 278—280 (нем.)

Получены и испытаны фотохимически активные материалы на основе производных антрацена, напр. полимер 9-антраценальдегидацеталь поливинилового спирта. Полученный продукт представляет слегка окрашенный белый порошок, растворимый в ароматич. углеводородах, хлорбензоле и алифатич. хлорированных углеводородах. При испарении этих р-ров получаются прозрачные пленки. Очищ. полимеры по данным спектральных фотометрич. исследований практически не содержат исходного альдегида. Светочувствительность пленки проверялась облучением светом дуговой лампы. При этом пленка теряла растворимость в бензоле через 1 мин. Аналогичные результаты были получены и в отсутствие кислорода воздуха. Светочувствительные высокополимеры могут применяться в типографском деле для изготовления клише, а также для физ.-хим. исследований пластмасс, напр. для исследования зависимости между образованием сетчатой структуры, набуханием и действием пластификаторов. С. Ш.

63104. Термопласты для труб. Кулман (Thermoplastics for pipe. Kuhlmann Henry W.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 5, 230—232

Обзор труб (сортамент, свойства, области применения) из полиэтилена, сополимеров полистирола, ацетобутиратцеллюлозы, поливинилиденхлорида, жесткого поливинилхлорида. И. Р.

63105. Полиэтилен, Глен (Le polyethylène à son rang. Glen Jonn D.), Technique (Montreal), 1954, **29**, № 4, 285—287 (франц.)

Кратко описаны история произ-ва, свойства и применение полиэтилена. И. Р.

63106. Полиэтилен, его свойства и применение. Мальдонадо (Politeno estudio de las propiedades y aplicaciones quimicas. Maldonado Francisco de), Jberica, 1954, **19**, № 280, 352—356 (исп.)

Приведены результаты испытания стойкости полиэтилена к действию 118 различных р-рителей, к-т, оснований, окислителей и солей разной конц-ии при т-ре 0 — 150°. Л. П.

63107. Влияние кислых и щелочных сред на полиэтилен. Раналли (Comportamento del fertene ai reagenti chimici acidi e alcalini. Ranalli F.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 7, 503—505 (итал.)

Описана методика и результаты испытаний хим. стойкости «Фертена» (полиэтилена) в серной, соляной и азотной к-тах и едком натре различных конц-ий при выдерживании полиэтилена в течение 30 дней при 20 и 50°. И. Р.

63108. Свойства полиэтиленовых труб и области их применения.— (ポリエチレンパイプの特性と用途), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind (Tokyo), 1955, 6, № 9, 860—862 (япон.)

Описаны физ.-мех. свойства полиэтиленовых труб и их применение на хим. з-дах. Приведена таблица устойчивости труб к действию неорганич. к-т и щелочей. В. И.

63109. Применения пластических масс для защиты от коррозии трубопроводов, для подачи сжатого воздуха к контрольно-измерительным приборам. Томас (Carbide tries plastic instrument — air tubing. Thomas E. I.), Power Engng, 1954, **58**, № 8, 72—73 (англ.)

Для предохранения от коррозии металлич. трубопроводов, по которым подается сжатый воздух к контрольно-измерительным приборам, рекомендуется применять трубки из полиэтилена, надеваемые сверху на пучок трубопроводов или сигнальных проводов. В целях повышения стойкости полиэтиленовых трубок к атмосферным воздействиям, к истиранию и действию огня их сверху обматывают лентами из поливинилхлорида. С. Ш.

63110. Полужесткие канализационные фитинги из полиэтилена. Делатр (Raccords pour canalisations semi-rigides en polyethylène. Delattre Michel), Ind. Plast. mod., 1954, **6**, № 5, 4—5 (франц.)

Описаны конструкции фитингов и применение их для трубопроводов из полиэтилена, а также технология соединения отдельных звеньев трубопроводов. И. Р.

63111. Влияние температуры инициирования на скорость эмульсионной полимеризации в условиях непрерывного процесса. Фелдон, Мак-Канн (Effect of initiation temperature on continuous emulsion polymerization. Feldon M., McCann R. F.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 3, 465—467 (англ.)

В результате исследования процесса непрерывной эмульсионной сополимеризации бутадиена и стирола с применением инициатора — смеси перекисей и аминосоединений на батарее из 12 последовательно соединенных 75 литровых реакторов при 5°, установлено, что при общей длительности процесса в 15 час. конверсия происходит приблизительно на 50%. Повышение т-ры в первом реакторе (при сохранении т-ры полимеризации в 5° в остальных 11 реакторах) уменьшает скорость р-ции. Напротив, кратковременное инициирование при повышенной т-ре, осуществляемое в гидравлич. затворе, через который реакционная смесь поступает в первый реактор, увеличивает скорость конверсии до 70 и 77%, при этом характеристика получаемого сополимера остается такой же, как при обычном изотермич. процессе. Работой показано, что применение повышенных т-р инициирования в гидравлич. затворе материальной линии может служить методом повышения производительности промышленных установок для непрерывной эмульсионной полимеризации. Л. П.

63112. Поливинилхлоридные смолы. Фуруя (塩化ビニル樹脂. 古谷正之), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 29—38 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63113. Обработка поливинилхлорида. Ямада (塩化ビニル加工. 山田桜), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 60—67 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63114. Венгерский опыт в области применения поливинилхлорида. Ванчо (Hazai tapasztalatok a polivinilklorid felhasználása terén. Vancsó Gyula), Magyar kémik., lapja, 1954, **9**, № 9, 257—265 (венг.)

Приведены физ.-мех. показатели и данные по хим. стойкости жесткого поливинилхлорида и поливинилхлоридного пластиката, а также изложены опытные данные по применению их для футеровки емкостей, изготовлению реакторов, ванн, промывных колонн, арматуры, шлангов и прокладок. Л. П.

63115. Применение листовых пластиков для внутренней отделки зданий. Лебнер (Müanyag-fóliák alkalmazása épületek belső kiképzésében. Löbner H.), Magyar kemik. lapja, 1955, **10**, № 9, 262—263 (венг.)

Приведены примеры отделки мебели и стен поливинилхлоридным пластикатом. Л. П.

63116. Фторсодержащие полимеры. Гадсби (Fluorine-containing polymers. Gadsby J.), Trans. and J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 47, 5—19, Discussion 20—22 (англ.)

Описаны хим. состав, способы произ-ва, структура,

методы переработки, свойства, связь свойств с молекулярной структурой и хим. составом и области применения политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена. Е. Х.

63117. Тефлон как конструктивный материал в промышленности. Бугман (Teflon als Werkstoff in der Industrie. Bugmann Ernst), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 17, 321—324 (нем.)

Дан обзор областей применения политетрафторэтилена (I) и приводятся таблицы физ.-мех. и электроизолирующих свойств I и таблица сравнительных свойств I и фарфора, стеатита, термопластичных и термореактивных смол, стекла и микалекса. С. Ш.

63118. Поливинилацетатные смолы. Фудзимото (酢酸ビニル樹脂. 藤本喜代太), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 39—43 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63119. Поливинилацетали. Боден (Acétals polyvinyliques. Baudin Jacques), Techn. applic, petrole, 1955, **10**, № 113, 3926—3928 (франц.)

Кратко описаны методы получения, свойства и применения поливинилформаля, поливинилбутираля, а также сополимеров хлорвинила и винилацетата. Л. П.

63120. Акриловые смолы. Танияма (アクリル樹. 脂谷 山孝次), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 44—50 (япон.)

См. РЖХим. 1956, 63091.

63121. Полимеризация и текучесть полиэфиров. Фабр (Polymerisation et fluage des polyesters. Fabre G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 8, 33—34 (франц.)

Приведены графики повышения т-ры при сополимеризации смеси 60% ненасыщ. полиэфира и 40% мономерного стирола в зависимости от дозировки инициатора (гидроперекись циклогексила) и ускорителя (нафтенат Co), а также условий подогрева (непрерывный и инициирующий). Установлено влияние на деформацию сополимера (нагрузка 1 *кГ/мм*², 20°), качества стирола (свежеперегнанный, со склада, частично заполимеризованный) и его дозировки. Рассмотрено явление усталости стеклотекстолита на основе полиэфирных смол. Л. П.

63122. Термореактивные пластмассы. Вернер (Härtbare Kunststoffe. Werner W.), Elektrotechn. Z., 1955, **B7**, № 10, 345—348 (нем.)

Описаны строение, важнейшие электроизоляционные, термич. и механич. свойства, способы переработки и применение термореактивных пластмасс. Рассмотрены вопросы нормализации и типизации, а также и испытание пластмасс. Приведена таблица определения различных типов отверждаемых пластмасс по характеру горения и виду пламени. Даны способы соединения пластмасс посредством заклепок (алюминиевых, медных деревянных или пластмассовых) или болтов и склеиванием. С. Ш.

63123. Полиэфирные смолы. Акита (ポリエステル樹脂. 秋田務), プラスチッス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 23—28 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63124. Фенолформальдегидные смолы. Уэнака, Когори (フエノール樹脂. 上中三男二, 古郡哲郎), ,プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 7—15 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63125. Конденсация фенолформальдегидных смол. Иноуэ (フエノール樹脂の縮合. 井上良三), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 1, 28—31 (япон.)

63126. Мочевино- и меламиноформальдегидные смолы. Йосии (ユリア樹脂とメラミン樹脂. 吉井敏夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 16—22 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63127. Применение декоративных плит на основе меланиноформальдегидных смол в строительстве. Кумэ (建築面に應用されるメラミン化粧板. 久米康生), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 12, 16—20 (япон.)

Обзор физ. свойств, областей применения и перспектив развития произ-ва меламиновых декоративных плит, используемых в качестве облицовочного и конструкционного материала. Библ. 13 назв. В. И.

63128. Полиуретановые смолы. Боффа (Le resine poliuretaniche. Boffa J.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 8, 644—649 (итал.)

Обзор методов получения и свойств полиуретановых смол. Библ. 12 назв. Л. П.

63129. Кремнийорганические смолы. Орито (シリコーン (Silicone) について. 折戸勇), 化學工業, Karaку Korё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 7, 637—640 (япон.)

Описаны методы получения, физ. и хим. свойства и основные области применения кремнийорганических смол. В. И.

63130. Целлулоид. Яно (セルロイド. 矢野信雄), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 51—56 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63131. Промышленное использование растительных белков для получения пластмасс. Сообщение VI. Симионеску, Григораш, Попа, Стежару (Consideraţiuni asupra obţinerii şi industrializării proteinelor vegetale — mase plastice (Comunicarea VI). Simionescu Cristofor, Grigoraş Marg., Popa Eugen, Stejaru Grigore), Studii şi cercetări ştiint. Acad. RPR fel Lasi, 1953, **4**, № 1—4, 245—256 (рум.; рез. русс., франц.)

При конденсации растительного белка (напр., из отходов подсолнечника или тыквы) в сильнокислой среде с формалином или в слабокислой или слабощел. среде с фурфуролом получается продукт конденсации, из которого получают пластмассу путем смешивания с пластификаторами (глицерином, трикрезилфосфатом, дибутилфталатом, маслянокислым Na и др.) и с наполнителями (стеклянный порошок, графит, карборунд и др.). Переработку этих пластмасс в изделия производят при 90—120° под давл. 700—800 *кГ/см*² (выдержка 10—60 мин.). Получаемые изделия обладают удовлетворительными электроизоляционными свойствами. Л. П.

63132. Пластификаторы. Сато (可塑劑. 佐藤尚武), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 91—94 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63133. Пластификаторы на основе эфиров хлорсодержащих жирных кислот для поливинилхлорида. Сатева, Брихта (Omekšivači za polivinilklorid na bazi estera kloriranih masnih kiselina. Sateva Milka, Brihta Ivan), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 5, 145—151 (хорв.; рез. нем., анл., франц.)

Эфиры хлорсодержащих жирных к-т (I) получены этерификацией соответственной к-ты с последующим хлорированием эфира в присутствии 0,01% J_2 при т-ре 85—90° до содержания Cl 24% и заключительным фотохлорированием до 33% связанного Cl. Фотохлорирование проводится в эмалированном котле, снабженном мешалкой и лампой в 500 *вт*. После 16-часового хлорирования при 90° получены I с содержанием Cl 34%. Для произ-ва поливинилхлоридного пластиката применяют I с содержанием Cl $\geqslant$ 33%, стабилизованный 3% феноксипропеноксида. Показатели пластиката «А» (в вес. ч.: 100 поливинилхлорида, 10 диоктилфталата, 50 I и 7 основного углекислого Pb) и пластиката

«В». полученного без применения I соответственно: прочности на разрыв (*кГ/см*²) 213 и 158; удлинение при разрыве (%) 335 и 257, морозостойкость —4 и —14°. Л. П.

63134. Пластификаторы для поливинилхлорида. **Умэмура** (ビニール用可塑剤の近況. 梅村巳佐雄), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 1, 9—16 (япон.)

63135. Диспергирование пигментов для пластических масс. Лоу (Some problems in the dispersion of pigments for plastics. Lowe Paul), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 8, 304—306 (англ.)

Окрашивание пластич. масс (листового поливинилхлоридного пластиката и т. п.) рационально проводить путем смешения смол с пастами, полученными диспергированием пигментов в пластификаторах. Приведены возможные методы оценки тонины пигментов и качества дисперсии. При разработке рецептур дисперсий надлежит учитывать агрегируемость частиц пигмента в данной среде. И. Р.

63136. О формовании термореактивных смол. Маттеа (Alcuni accorgimenti per lo stampaggio di resine termoindurenti. Mattea A.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 6, 415—419 (итал.)

Популярно описаны основные характеристики процесса формования термореактивных смол и их подогрева токами ВЧ. И. Р.

63137. Непрерывное выдавливание поливинилхлорида. Майар (Rapport sur l'extrusion du chlorure de polyvinyle. Maillard G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 3, 23—26 (франц.)

В общих чертах описана техника непрерывного выдавливания пластифицированного и жесткого поливинилхлорида на червячных прессах. И. Р.

63138. Основные приемы переработки найлона в изделия и их применение. Лапери (Le nylon matière plastique. Principales techniques de transformation et applications. Lapairy G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 3, 53—54 (франц.)

Кратко описана технология формования изделий из найлона методами литья под давлением и непрерывного выдавливания и дан обзор типичных применений деталей из формованного найлона. И. Р.

63139. Машины для шприцевания. Танабэ (押出成型機械. 田邊寛逸), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 89—90 (япон.)

Кратко описаны методы шприцевания конвейрных лент, шлангов, электроизоляционных покрытий, пленок, труб и др. См. РЖХим, 1956, 63091. В. И.

63140. Литье пластмасс под давлением. Каноя (射出成型加工. 叶屋新一), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 68—71 (япон.)

См. РЖХим. 1956, 63091.

63141. Завод по производству изделий из термопластических смол. Пардуччи (Uno stabilimento modello per lo stampaggio di resine termoplastiche. Parducci M.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 6, 448—453 (итал.)

Описан з-д «Società CO-MA (Cortese-Mauri)» в Милане по изготовлению методом литья под давлением изделий из полистирола или полиэтилена, укомплектованный новейшим оборудованием. И. Р.

63142. Формование листовых термопластов. Бакнер (Formed sheet plastics. Bachner Edward F. Jr), Prod. Engng, 1954, **25**, № 6, 129—136 (англ.)

Обзор по произ-ву изделий из термопластичных листовых материалов методом формования под вакуумом и методом механич. вытяжки. Перечислены применяемые обычно термопласты, их свойства, приведены некоторые значения коэфф. линейного расширения, учет которых имеет большое значение для обеспечения надлежащей точности размеров формованных изделий. В общих чертах изложена техника формования: конструкции форм; условия, определяющие тип формы (позитивной или негативной); способы предотвращения чрезмерного местного утонения материала при формовании; конструктивные особенности вытяжных форм и методы обработки изделий после формования. Е. Х.

63143. Формование под вакуумом изделий из листовых термопластичных материалов. Соутер (Production by vacuum forming. Sauter P. A.), Plastics, 1954, **19**, № 200, 99—100, 101 (англ.)

Описан процесс формования под вакуумом изделий с применением машины типа «Формвак». Указано, что при формовании из листового пластицированного поливинилхлорида или виниловых сополимеров изделий, имеющих тонкий и сложный рисунок на поверхности, требуется весьма быстрое удаление воздуха из пространства между нагретым термопластом и поверхностью формы. При этом термопласт с силой ударяется о поверхность формы, благодаря чему обеспечивается точное воспроизводство рисунка формы. В случае формования изделий из тонких листов акриловых пластиков и непластицированного поливинилхлорида требуется более медленное, а иногда и пофазное удаление воздуха из указанного пространства во избежание слишком большого утонения материала в местах с наибольшей кривизной. Приведены общие данные о формах, их материале и конструкции. Е. Х.

63144. Формование под вакуумом изделий из листовых термопластичных материалов. Зиммерман (Vacuum forming of thermoplastic sheet. Zimmerman A. H.), Canad. Plastics, 1954, March-April, 99—104 (англ.)

Приведены элементарные сведения о материалах, применяемых для формования изделий под вакуумом, процессе формования, необходимом оборудовании, сравнительных достоинствах негативных и позитивных форм, материалах для изготовления форм, операциях для последующей отделки. Перечисляются изделия, получаемые методом формования под вакуумом Е. Х.

63145. Применение эпоксисмол. III. Слоистые материалы. Киёно (エポキシ樹脂の應用. 第 3 回. 積層品 (Lami Nates). 清野繁夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 2, 25—29 (япон.)

Описаны физ. свойства слоистых материалов на основе эпоксидных смол «Эпикот 828» и «Эпикот 834», сравнение их со слоистыми пластиками на основе полиэфирных смол, а также изменение физ. свойств в зависимости от применения отвердителей (пиперидин, пиридин, дициандиамид, диэтиламин и др.). Приведены подробные данные о действии различных органич. и неорганич. реагентов на слоистые материалы на основе эпоксидных смол. См. РЖХим, 1956, 59653. В. И.

63146. Смолы, применяемые для изготовления стеклопластиков. Сигтерманс (Enkele harsen, die geschikt zijn voor toepassing in met glasvezel gelaagde materialen. Sigtermans A. A. J.), Chem. courant, 1955, **54**, № 1749, 268—269 (голл.)

Дана характеристика различных типов полиэфирных и фенольных смол, и кратко описаны методы получения стеклопластиков на их основе. Библ. 5 назв. Л. П.

63147. Стеклопластики. Видаль-де-Карсер, Компани (Plásticos reforzados. Vidal de Carcer Manuel, Company Miguel), Goma, 1955, **3**, № 29, 18—19 (исп.)

Описаны методы изготовления и применения стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Л. П.

63148. Химически стойкий материал на основе фенолформальдегидных смол. Дозоньо (Résistance

chimique du matériel à base de résines phénol-formaldéhyde. Dosogne Charles), Revêtement et protect., 1954, № 35, 25—27 (франц.)

В Германии производится сходный с «хавег» материал «кера», трех типов (S, A, F), со следующими физ.-мех. свойствами: уд. в. 1,6 —1,8, предел прочности (*кГ/см*^{2}): при растяжении 200, при сжатии 850, при изгибе 400, модуль упругости — 120 000 *кг/см*^{2}, коэфф. линейного расширения — $19,1 \cdot 10^{-6}$, теплопроводность при 25° — 0,5 *ккал/м час град*. Приведена хим. стойкость «кера» к различным реагентам. Е. Х.

63149. **Полистирол с ячеистой структурой. Бозони** (Il polistirolo a struttura cellulare. Bosoni A.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 10, 741—744 (итал.)

Обзор способов получения, свойств и применений пенополистирола различных типов. Библ. 21 назв. И. Р.

63150. **Пенопласты из полиэфирных смол. Эрколи** (Resine espanse poliestere. Ercoli E.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 7, 514—517 (итал.)

Описано произ-во пенопластов из полиэфирных смол и применение их в качестве наполнителей для конструкций типа сэндвич с несущими оболочками из стеклопластика на основе полиэфирных смол. И. Р.

63151. **О применении пенопластов для изоляции коаксиальных высокочастотных кабелей. Крюгель** (Über die Verwendung von Schaumstoffen für die Isolierung von koaxialen Hochfrequenzkabeln. Krügel Lothar), Fernmeldtchn. Z., 1954, **7**, № 5, 221—226 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалась возможность применения лент из пенопластов (I) на основе полистирола для изоляции коаксиальных высокочастотных кабелей. Для испытаний брали два вида I: тропорит, изготовляемый с порообразователем $(NH_4)_2CO_3$, и стиропор — с жидким органич. порообразователем. Тропорит имеет более крупные поры, чем стиропор. У материалов измерялся тангенс угла диэлектрич. потерь (tg δ) в зависимости от условий и продолжительности сушки, кривые деформации при различных нагрузках в зависимости от времени приложения нагрузки, диэлектрич. проницаемость в зависимости от степени сжатия. Исследовались также электрич. характеристики образцов коаксиальных проводов, изолированных лентами из I. Испытания показали, что наряду с высокими электроизолирующими свойствами I из полистирола имеют недостаточную прочность на сжатие, что приводит к неравномерности кабеля по длине. Этот недостаток ограничивает применение полистирольных I в изоляции высокочастотных кабелей. С. Ш.

63152. **Обзорная таблица по ионитам промышленного производства.**— (Übersichtstabelle über Handelsprodukte.—), Chimia, 1955, **9**, № 4, 90—92 (нем.)

Приведена таблица катионитов и анионитов, выпускаемых пром-стью США, Англии, Франции, Норвегии, ФРГ, Голландии, в которой указывается название (марка), состав ионита, содержащаяся в нем активная группа, емкость (*мЭ/г* и *мЭ/мл*), максим. рабочая т-ра и наименование фирмы, изготовляющей данный ионит. Л. П.

63153. **Получение ионообменных смол. Спиннер, Сирик, Грейдон** (Preparation of ion-exchange resins. Spinner I. H., Ciric J., Graydon W. F.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 2, 143—152 (англ.)

Описано получение ионитов путем сополимеризации дивинилбензола с различными эфирами *n*-стиролсульфокислоты, а также замещ. сульфамидами и последующего гидролиза. Л. П.

63154. **Ионообменные смолы. Часть II. Фенолфталеинформальдегидные смолы. Бафна, Шах** (Ion exchangers. Part II — Phenolphthalein-formaldehyde resins. Bafna S. L., Shah H. A.), J. Scient. and Industrs. Res., 1954, **13**, № 1B, 48—50 (англ.)

Описано получение катионитов на основе фенолфталеинформальдегидных смол (I), а также смоляных композиций I с продуктами конденсации фенола, резорцина, пирогаллола или фенолсульфокислоты с формальдегидом. Пред. сообщ. см. J. Indian chem. Soc., 1952, 29, 611. С. Ш.

63155. **Искусственные смолы как клеящие материалы. Кселик** (Kunstharze als Klebstoffe. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 9, 237—238 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор применяемых в ФРГ клеев на основе искусств. смол: поликонденсационных; полиуретановых; полиакрилатных и полиметакрилатных; полиэфирных; поливинилхлоридных и на основе сополимеров поливинилхлорида; поливинилпирролидоновых; поливинилацетатных; поливинилацетальных; полиамидных и полистирольных. Для отдельных групп клеев приведены рецептуры и области применения. И. Р.

63156. **Клеи и области их применения. Рокконес** (Om lim og dets anvendelsesområder. Rokkones Ola), Tidsskr. hermetikind., 1954, **40**, № 8, 387—392 (норв.)

63157. **Новые виды клея для металлов и их эффективность. Курода** （新しい材料. 金属用接着剤とその効果. 黒田長治）, 科學朝日, Кагаку Асахи, 1955, **15**, № 7, 35—37 (япон.)

Описаны некоторые общие свойства, области и эффективность применения клеев, приготовленных на основе эпоксидных смол. В. И.

63158. **Применение карбамидных клеев для склеивания деревянных деталей токами высокой частоты. Эстеп** (The use of urea resin glues in radio frequency lumber edge gluing. Estep Max H.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 3, 138—142 (англ.)

Описаны свойства карбамидных клеев и влияние различных факторов на склеивание древесины ВЧ-токами. А. Ф.

63159. **Фурановые клеи (фурфурол и фурфуриловый спирт в синтетических клеях). Нолья, Маркес** (Adhesivos furanicos (El furfural y el alcohol furfurilico en los adhesivos sinteticos. Nolla J. M., Márquez E.), Afinidad, 1954, **31**, № 133, 1—7 (исп.)

Дан обзор методов получения (прямой конденсации фурфурола как альдегида; образования полимеров со связями типа простых эфиров; образования метиленовых мостиков; полимеризации за счет сопряженных связей фурановых колец) фурановых смол, применяемых для синтетич. клеев. Библ. 41 назв. Л. П.

63160. **Пленочные клеи на основе фенолформальдегидных смол. Остен** (Fenolická lepicí folie. Osten M.), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 11, 471—474 (чеш.)

В Чехословакии налажено произ-во пленочных клеев путем пропитки бумаги из натронной целлюлозы водно-щелочными р-рами фенолформальдегидных смол резольного типа с вязкостью по воронке Форда (диам. 4 *мм*) при 20° в 40—120 сек. Л. П.

63161. **Нагревостойкость изоляционных материалов. Элерс** (Wärmebeständigkeit von Isolierstoffen. Ehlers G.), Elektrotechn. Z., 1954, **75**, № 14, 469—476 (нем.)

Для определения процесса старения материалы исследовались по потерям в весе при определенных т-рах и времени нагрева. Было исследовано 80 изоляционных материалов и пластмасс (пленочные материалы, термопластичные листовые материалы, литые смолы, эластомеры, конденсационные смолы и слоистые пластики, пропитанные и непропитанные бумага и ткани, в том числе стеклолакоткани). Старение образцов проводилось при т-рах 50, 80, 100, 120, 140, 180, 200 и 250°,

на воздухе в течение 3,30, 60 и 90 суток и в атмосфере азота в течение 3 суток. В процессе старения образцы взвешивались, а у некоторых материалов определялись также электроизолирующие и механич. свойства. В результате исследования установлены «критические т-ры разложения при длительной нагрузке». С. Ш.

63162. **Применение пластиков для высокочастотной изоляции. Полистирол, полектрон, полиэтилен, тефлон. П р о в е н ц а, П а с к у а р ь е л л о** (Isolanti plastici per alte frequenze. Polistirolo - polectron-politene-teflon. P r o v e n z a A., P a s q u a r i e l l o E.), Poste e telecomun., 1954, **22**, № 3, 111—121 (итал.)

Обзор методов получения и применения полистирола, поливинилкарбазола (полектрона), полиэтилена, тетрафторэтилена. Даны физ.-мех. (наиболее подробно диэлектрические) показатели. Библ. 17 назв. Л. П.

63163. **Машина для формования под вакуумом. Н а к а м у р а, М о р и н а г а** (眞空成型機 .中村一男 ,森永浩之), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plostics, 1955, **6**, № 5, 42— 50 (япон.)

Описание вакуум-формовочной машины для изготовления мелких изделий из термопластов. В. И.

63164. **Вакуум-формовочные аппараты для глубокой вытяжки.**— (厚肉深絞り眞空成型機), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 67 (япон.)

Дана краткая характеристика вакуум-формовочных аппаратов типа УВС-12 и УВС-30, используемых для глубокой вытяжки толстых термопластич. листов. См. РЖХим, 1956, 63091. В. И.

63165. **Машины для литья под давлением. К о б а я с и** (射出成型機械 . 小林正二), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 81—88 (япон.)

Кратко описаны машины для литья под давлением мощностью от 70 до 1100 *г*, а также гидравлические прессы, которыми оснащены эти машины. Приведены общие принципы литья под давлением. См. РЖХим, 1956, 63091. В. И.

63166. **Литьевая машина большой мощности. П л у м** (Größte deutsche Spritzgußmaschine. P l u m H a n s), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 333—334 (нем.)

Описано устройство горизонтальной, гидравлич. литьевой машины с заливочной мощностью 3150 *г* (по полистиролу). Усилие замыкания 800 *т*, скорость замыкания и размыкания прессформы 150—200 *мм/сек*. Замыкание производится вспомогательными цилиндрами, благодаря чему главный цилиндр замыкания заполняется водой без давления. Пластикационная мощность машины — 100 *кг/ч*. Конструкция машины позволяет сообщить материальному цилиндру движение для предварительного заполнения и спрессования в нем значительной части материала, поступающего из дозирующего устройства. Е. Х.

63167. **Гидропривод литьевых машин. Т и л е н и у с** (Hydroulischer Antrieb von Spritzgußmaschinen. T h i l e n i u s G.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 143—144 (нсм.)

63168. **Прессы для изготовления изделий из пластмасс. К о б а я с и** (圧縮成型機械○小林正二), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 72 — 80 (япон.)

Обзор прессов основных типов. См. РЖХим, 1956, 63091. В. И.

63169. **64-миллиметровый червячный пресс.**— (New $2^1/_2$-inch extruder.—), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 6, 222—223 (англ.)

Описан 64-*мм* червячный пресс фирмы «Peco», конструкция которого предусматривает возможность переработки различных термопластичных материалов. Отличительными особенностями пресса являются: цилиндр, состоящий из двух частей, позволяющих варьировать длину цилиндра по отношению к диаметру в отношении 11 : 1 и 16 : 1, сменные червяки; автоматич. регулированные т-ры цилиндра; бесступенчатое регулирование скорости червяка в пределах 12—100 об/мин. Описаны некоторые конструктивные детали, приведен общий вид пресса. Е. Х.

63170. **Механическая обработка пластмасс.** (L'usinage des matières plastiques. B. L.), Mach.-Outil franc , 1954, **19**, № 91, 237, 239, 241, 243, 245 (франц.)

Дана основная характеристика режущего инструмента для высокопроизводительной механич. обработки изделий из пластмасс. И. Р.

63171. **Сварка листовых пластмасс. С т э н л и, С т и л т о н** (Progress in plastics sheet welding. S t a n l e y E. C., S t i l t o n H. R.), Plastics, 1954, **19**, № 200, 72—75 (англ.)

Описаны последние достижения в области сварки поливинилхлорида ВЧ-точками и дана характеристика оборудования и инструмента. С. П.

63172. **Окрашивание пластмасс. М а й о** (La colorazione delle materie plastiche. M a y a u d C h.), Materie plastiche, 1954 **20**, № 6, 464—467 (итал.)

Обзор методов окрашивания пластмасс, преимущества и недостатки этих методов, возможность применения их для окрашивания термореактивных смол, ацетилцеллюлозы, полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида и принципы подбора компонент печатных красок. И. Р.

62173. **Многокрасочное печатание на пленках из пластических масс и тканях с покрытиями из пластических масс. К а р л ь с о н** (Mehrfarbendruck auf kunststoffbeschichteten Geweben und Kunststoff-Folien. C a r l s o n I n g v a r), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 367—372 (нем.)

Кратко описаны особенности глубокой печати, схемы процесса многокрасочного печатания, трудности, возникающие при печатании. Дано краткое описание печатных машин, освещены вопросы привода машин, взаимного расположения печатающих валиков для обеспечения нанесения многоцветного рисунка, а также правильного натяжения, отвода, намотки и сушки пленки. Е. Х.

63174 К. **Поливинилхлорид. Получение, переработка, применение. Коллективный труд под ред. Ф р а н т а, Г р ж у н д е л ь.** Перевод с чеш. (Polichlorek winylu. Qtrzymywanie, przetwórstwo, zastosowanie. Praca zbionowa. Red. F r a n t a I., G ř u n d ě l F. Zczesk. Warsczawa, Panstw. Wydawn. Techn, 1955, 387, 1 nlb. s., il., 39.50. zł) (польск.)

63175 Д. **Изучение термического распада поливинилхлорида. К и р и л л о в а Э. И.** Автореф.. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т, Л., 1954

63176 П. **Способ получения полимеров и сополимеров мононенасыщенных соединений. М о н х е й м** (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten einfach ungesättigter Verbindungen. M o n h e i m J o s e f) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 926091, 7.04.55

Способ получения полимеров и сополимеров мононенасыщ. соединений, содержащих группу $CH_2 = C<$, в водн. среде в присутствии окислителей перекисного типа отличается тем, что процесс проводят в присутствии восстановителей, не задерживающих р-цию, но реагирующих с перекисями и взятых в избытке по отношению к последним. Процесс проводят так, что вначале реакционную смесь обрабатывают восстановителем, а затем в процессе полимеризации постепенно вводят

перекисное соединение. 175 вес. ч. винилацетата эмульгируют в 290 вес. ч. воды, содержащей (в вес. ч.) 10 оксиоктадекансульфокислого натрия, 0,6 CH_3COONa, 0,25 CH_3COOH и $2Na_2S_2O_3$, нагревают до 50° и вводят в течение 40 мин. 50 вес. ч. 4%-ного водн. р-ра $K_2S_2O_8$. Через 1 час выход полимера составляет 91%. А. Ж.

63177 П. Способ получения дисперсий полиэтилена в органических жидкостях и покрытие поверхностей слоем полиэтилена (Procédé de préparation des dispersion de polyéthylène dans des liquides organiques et procédé de revêtement des surfaces au moyen d'une couche de polyéthylène). Франц. пат. 1050610, 8.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2792 (нем.)]

Для диспергирования полиэтилена применяют органич. жидкости, содержащие в молекуле $\geqslant 8$ атомов C (из которых 6 находятся в бензольном кольце) и имеющие т. кип. $\geqslant 150$—200°. В качестве конденсирующего агента вводят низший алифатич. спирт или метилэтилкетон. Для получения дисперсии растворяют полиэтилен (алькатен) при 100—120° в органич. жидкости («Катарекс») и медленно охлаждают при непрерывном перемешивании. Получается дисперсия, применяемая для защиты сосудов от коррозии. Ю. В.

63178 П. Способ полимеризации низкомолекулярных алифатических галоидолефинов. Гёрриг, Йонас, Мошель (Verfahren zur Polymerisation von niedrigmolekularen aliphatischen Halogenolefinen. Goerrig Dieter, Jonas Heinz, Moschel Wilhelm), [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат ФРГ 935867, 1.12.55 (нем.)

Способ полимеризации низкомолекулярных алифатич. галоидолефинов состоит в том, что галоидолефины в смеси с HF предпочтительно при т-ре $<50°$ и без давления подвергают электролизу, лучше в присутствии р-рителей или электролитов. Во избежание выделения F_2 при электролизе поддерживается низкая плотность тока, в зависимости от которой применяют электроды из различных сплавов. Так, для плотностей тока $>10^{-2}$ *а/см*^{2} используют аноды из чистого Ni или Ni, содержащего малые кол-ва легких металлов; для плотности тока от 10^{-2} до 10^{-4} *а/см*^{2} используют сплавы, содержащие Ni и 1—10% легирующих добавок легких металлов (напр., сплав, содержащий $>90\%$ Ni и 4—7% Al). Для более низких плотностей тока применяют аноды из легких металлов, в частности из электрона. Напр., смесь 1 *кг* CF_2CFCl, 0,5 *кг* HF и 40 *г* KF охлаждают до 30° и подвергают электролизу (10^{-3} *а/см*^{2}, электроды из сплава Ni - Al) в течение 7 дней. Выход полимера, не растворимого в обычных р-рителях, составляет ~55% теоретич.; растворимые полимеры содержатся в продукте в виде следов, а летучие низкомолекулярные в-ва полностью отсутствуют. А. Ж.

63179 П. Полимеризация винилхлорида. Симор (Vinyl chloride polymerizations. Seymour Dexter C.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 512238, 512239, 512240, 26.04.55

Способ полимеризации винилхлорида (**I**) или смеси **I** с другим сополимеризующимся с ним моноолефиновым соединением, взятым в кол-ве до 20 вес.% от **I**, отличается тем, что (пат. 512238) при полимеризации **I** в присутствии перекиси в водн. среде в реакционную смесь вводят 0,05—1 вес.% (от **I**) терпена с тремя сопряженными двойными связями (напр., аллооцимена) в такой стадии, когда 60—95% мономеров уже заполимеризовалось. При этом процесс полимеризации прекращается и непрореагировавшие мономеры удаляют из реакционной среды. В случае полимеризации при 40—60° в реакторе под давлением терпен вводят в такой момент, когда начальное давление в аппарате (4—9 *атм*) снизится до значений >2 *атм*. По пат. 512239 процесс полимеризации **I** проводят аналогично описанному выше, но в качестве останавливающего р-цию в-ва используют α-алкил-α, β-ненасыщ. кетоны (0,05—1 вес. % от **I**), напр., метилизопропенилкетон, 4-этокси-3-метил-3-бутен-2-он, 3-метил-4-фенил-3-бутен-2-он, 3-этил-3-пентен-2-он или 3,4-диметил-3-пентен-2-он. По пат. 512240 в качестве останавливающего р-цию в-ва применяют производные винилпиридина (0,05—1 вес. % от **I**), напр., любой изомерный винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, 5-этил-2-винил пиридин и 2,4-диметил-6-винилпиридин. А. Ж.

63180 П. Обработка поливинилхлорида алюмогидридом лития. Котман (Treatment of polyvinylchloride with lithium aluminum hydride. Cotman John Daniel, Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2716642, 30.08.55

Способ получения термопластичного полимера состоит в том, что поливинилхлорид, имеющий степень полимеризации >100, обрабатывают алюмогидридом лития в безводн. среде, в р-ре алифатич. простого эфира в отсутствие свободного O_2. Получаемый полимер имеет углеродную цепь и содержит только атомы C, H и Cl, причем атомы Cl неупорядоченно связаны с атомами C цепи. Б. К.

63181 П. Смолы из поливинилхлорида, содержащие OH-группы. Котман (Hydroxylated resins from polyvinylchloride. Cotman John Daniel, Jr) [Monsanto Chemical Co.], Пат. США 2716643, 30.08.55

Способ получения термопластичного полимера состоит в том, что поливинилхлорид обрабатывают в среде безводн. эфира литийалюминийгидридом в присутствии 0,05—0,5 моля кислорода на 1 моль полимера. Получаемый продукт имеет углеродную цепь и содержит только атомы C, H, Cl и O (последние в виде OH-группы), причем атомы Cl и OH-группы неупорядоченно связаны с атомами C цепи. Б. К.

63182 П. Коагулирование поливинилхлоридного латекса. Нагасава (Coagulation of polyvinyl chloride latex. Nagasawa Fujio) [Mitsubischi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 289, 20.01 54 [Chem. Abstrs. 1954, **48**, № 21, 13274 (англ.)]

Смесь 100 ч. 20%-ного поливинилхлоридного латекса и 20 ч. 20%-ного поливинилметилового эфира нагревают при 45° до образования геля, добавляют при этой т-ре 300 ч. воды и фильтруют. После 3-кратной промывки 300 ч. воды получают порошкообразный поливинилхлорид, выход 99%. Я. К.

63183 П. Композиции на основе поливинилхлоридного пластизоля, содержащие нелетучий экстракт нефти. Уинклер (Polyvinyl chloride plastisol compositions containing a non-volatile extract of petroleum. Winkler De Loss E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 507248, 9.11.54

Композиция состоит из жидкой смеси тонкоизмельченного (0,1—1 μ) поливинилхлорида, содержащего $\geqslant 90\%$ связанного винилхлорида с мол. в. $>20\,000$ (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида и винилацетата), диспергированного в жидкой среде, содержащей совместимый с полимером жидкий сложный эфир с т. кип. $>125°/1$ *мм* (в частности, диалкиловый эфир дикарбоновой к-ты, напр. ди-(этилгексил)-фталат), и экстракт (т. кип. $>125°/1$ *мм*) из нефти, полученной обработкой последней инертным высокополярным р-рителем (фурфуроловый экстракт или экстракт Эделиану); содержание экстракта в жидкой среде составляет $\geqslant 20\%$, но менее кол-ва, при котором смесь его с эфиром становится несовместимой с полимером; так напр., патентуется композиция, содержащая тонкоизмельченный (0,1—1 μ) поливинилхлорид с мол. в. ~100 000, ди-(2-этилгексил)-фталат и экстракт Эделиану с вязкостью 20 *сстокс* при 99° и т. кип. 170—290°/1 *мм*, причем содержание эфира и экстракта определяется ф-лами $E = (C - 10\,n)$ и $X = 30\,n$,

где E и X — соответственно число частей эфира и экстракта на 100 ч. полимера, C — число от 40 до 400, а n — содержание экстракта в жидкой среде в процентах. Я. К.

63184 П. Способ получения пластических масс из масел и полимеров. Бер (Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Ölen und Polymerisationsprodukten. Bähr Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 927233, 2.05.55

Способ получения пластич. масс из масел или битумов, которые, будучи в жидком состоянии, способны вызывать набухание твердых полимерных галоидоуглеводородов (поливинилхлорида), отличается тем, что приготовленную набухшую смесь масла и полимера промывают легко растворяющей избыточное масло летучей жидкостью и нагревают композицию при 80—200°. 80 вес. ч. фракции каменноугольного дегтя с т. кип. 200—325° смешивают при 40° с 20 вес. ч. поливинилхлорида с характеристич. вязкостью 100, охлаждают до 30° и добавляют 50 вес. ч. бензола, который затем отделяют. В массу вводят 5 вес. ч. тяжелого шпата, 1 вес. ч. растворимого в масле красителя, перемешивают, вакуумируют при 80°, прессуют и нагревают 1 час при 120° Получается эластичный материал. А. Ж.

63185 П. Способ облегчения переработки винильных полимеров с высоким содержанием хлора. Мюллер, Вальтер, Вельш (Verfahren zur Erleichterung der Verarbeitbarkeit von Vinylpolymerisaten mit einem hohen Chlorgehalt. Müller Alfred, Walter Theophil, Welsch Hans) (Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.). Пат. ФРГ 927536, 12.05.55

Для облегчения переработки винильных полимеров с высоким содержанием хлора указанные полимеры обрабатывают небольшим кол-вом *бис*-(цианалкил)-аминов ф-лы NCR′N(X)R″CN, где R′ и R″ — разветвленный или неразветвленный алкилен и X—H или замещ. алкил. Напр., 100 ч. эмульсионного сополимера, 80% винилиденхлорида и 20% винилхлорида смешивают с 1 ч. *бис*-(β-цианэтил)-амина, растворенного в небольшом кол-ве метанола. После испарения метанола смесь перерабатывают на червячном прессе при 180—185°. Полученные стержни имеют гладкую поверхность и светлую окраску. А. Ж.

63186 П. Способ удаления пластификатора из изделий на основе поливинилхлорида или аналогичных материалов. Камар (Procédé d'extraction du plastifiant des objets en chlorure de vinyle ou matière analogue. Gamard H.), Франц. пат. 1049073, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 934 (нем.)]

Изделия нагревают под вакуумом до отгонки требуемого кол-ва пластификатора. Предварительно изделие может быть помещено в какой-нибудь р-ритель для пластификатора, который затем отгоняют упомянутым способом. М. А.

63187 П. Влагонепроницаемые пленки. Кинцингер (Moisturеproof film. Kinzinger Siegfried M.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 506286, 5.10.54

Патентуются гибкие прозрачные пленки из смеси 1—9 вес. ч. 1,3-бутадиен-акрилонитрильного эластомера и 1—9 вес. ч. поливинилхлорида или сополимера его с винилацетатом или винилиденхлоридом, содержащие (в целях влагонепроницаемости) 0,2—2% (в частности, 0,2—0,6%) микрокристаллич. парафина с т. пл. ~52—93°, а также гибкие прозрачные пленки того же состава, содержащие, помимо 0,2—0,6% указанного парафина, 3—30% эфира гарпиуса. Я. К.

63188 П. Приклейка пряжи к поливинилхлориду (Bonding yarn to polyvinyl chloride) [Courtaulds Ltd.]. Австрал. пат. 162894, 2.06.55

Пряжу обрабатывают сначала *м*-фенилендиамином и затем приводят в соприкосновение с композицией на основе поливинилхлорида. Я. К.

63189 П. Способ придания стабильности размеров ориентированным пленкам из поливинилиденхлорида. Лоури, Шефер (Method of dimensionally stabilizing oriented vinylidene chloride polymer film. Lowry Robert D., Schaefer Hugo L.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 510944, 15.03.55

Для придания стабильности размеров пленке из кристаллич. сополимера винилденхлорида и винилхлорида, кристаллиты, в которой ориентированы параллельно поверхности, пленку нагревают до т-ры ⩾125°, но по крайней мере на 10° ниже т-ры размягчения полимера, в течение 10—150 сек. таким образом, что закрепленная пленка усаживается на 10—70% (или 30—50%) от той величины усадки, которая наблюдается для незакрепленной пленки. Пленку затем охлаждают до т-ры ⩽100° под соответствующим натяжением во избежание дальнейшей усадки и получают материал, не имеющий морщин. Усадка обработанной подобным образом пленки составляет <3% при нагревании при 100° в течение 30 мин. Б. К.

63190 П. Обработка и полимеризация метилвинилкетона. Дейвис (Ageing and polymerizing methyl vinyl ketone. Davies Richard E.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 508768, 4.01.55

Для получения твердого, прозрачного бесцветного полимера метилвинилкетон выдерживают в присутствии кислорода при 0—10° в течение 2—144 час. без образования значительных кол-в полимера, после чего к мономеру добавляют инициатор и полимеризуют продукт в блоке или в водн. среде по двойной связи между атомами С. При полимеризации метилвинилкетона (в котором отсутствует ингибитор, но содержится в качестве примеси винилацетат) в присутствии инициатора обычными методами получается мягкий каучукоподобный продукт темного цвета. Б. К.

63191 П. Способ получения солей полиакриловой кислоты, ее гомологов и аналогов в твердом виде. Фикенчер (Verfahren zur Herstellung von Salzen der Polyacrylsäure, ihrer Homologen und Analogen in fester Form. Fikentscher Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932700, 8.09.55

Мономерную к-ту смешивают с карбонатами или бикарбонатами щел. металлов или NH_4 (или с карбаминатами) и проводят полимеризацию в присутствии ускорителей в безводн. среде или в присутствии такого кол-ва воды (не более 50% от исходной ненасыщ. к-ты), чтобы образующийся полимер мог быть легко измельчен. Напр., 54 ч. безводн. Na_2CO_3 тщательно перемешивают с 144 ч. безводн. акриловой к-ты и 60 ч. воды, и в эту смесь (еще в процессе выделения CO_2) вводят 1,4 ч. $K_2S_2O_8$ и 0,076 ч. формальдегидсульфоксилата Na. Т-ра быстро поднимается с ~25° до 130—140°, что сопровождается бурным выделением CO_2 и водяных паров. Образуется губчатый продукт, который после охлаждения может быть измолот в тонкий порошок. М. А.

63192 П. Полимерные диэфиры альдегидов и их получение. Эванс (Polymeric aldehyde diesters and production thereof. Evans Theodore W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512 332, 26.04.55

Патентуется композиция, содержащая полимер диэфира насыщ. жирной к-ты (имеющей 2—4 атома С) и алифатич. α, β-моноолефинового альдегида, в котором β-атом С является одновременно атомом концевой группы $CH_2=$. В составе композиции находится также полимер ацеталя α, β-моноолефинового моноальдегида и одноатомного спирта. Способ получения полимеров состоит в том, что диацетат акролеина нагревают в присутствии ~2% перекиси бензоила при 50—150°.

Патентуются также полимер диацетата метакролеина и полимер аллилиденацеталя. А. Ж.

63193 П. Способ полимеризации акрилонитрила (Procédé de polymérisation de l'acrylonitrile) [N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma]. Франц. пат. 1093006, 29.04.55 [Bull. Inst. Text. France, 1955, № 56, 154 (франц.)]

Способ получения полиакрилонитрила однородного мол. веса состоит в том, что акрилонитрил полимеризуют в водн. р-ре SO_2 с конц-ией ~500 *мг/л* SO_2 в присутствии кислородсодержащих соединений (персульфата, пербората или H_2O_2); мол. вес получаемого полимера практически не зависит от конц-ии SO_2. Д. К.

63194 П. Полимеризующиеся и полимерные композиции, содержащие акрилонитрил (Polymerizable and polymerized acrylonitrile compositions) [American Cyanimid Co.]. Англ. пат. 716340, 6.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 63 (англ.)]

Сополимеры акрилонитрила (I), окрашивающиеся легче (в особенности, кислотными красителями), чем гомополимеры I, содержат 85—99% I и одно или несколько четвертичных аммониевых соединений ф-лы $[R' - R]^+ X^-$ (R — остаток этиленового углеводорода, имеющего 3—10 атомов C и группировку $CH_2 = C-$ $-C \leftarrow$ на конце цепи; R′ — третичная аминогруппа, X — анион), напр. бромистый аллилтриэтиламмоний. В. У.

63195 П. Способ получения полимеров основного характера из простых аминоэтилвиниловых эфиров. Флюшер, Фелисс (Verfahren zur Herstellung von basischen Polymeren von Aminoäthyivinyläthern. Fluchaire Maurice Louis Auguste, Phelisse Jean Auguste) (Soc. des Usines Chimiques Phone-Poulenc). Пат. ФРГ 931734, 16.08.1955.

Способ получения полимеров из виниловых эфиров ф-лы $CH_2 = CHO(CH_2)_2NR'(R'')$ (R′ и R″ — H, насыщ. или ненасыщ. алифатич. углеводородные остатки, которые вместе с атомом N могут образовывать гетероциклич. кольцо) отличается тем, что мономер полимеризуют в присутствии >1 моля BF_3 на 1 моль эфира. После удаления продуктов разложения катализатора полученный полимер имеет ф-лу $[-CH_2-CH(OCH_2CH_2NR'R'')-]_n$ и не содержит в своем составе других элементов. Напр., к р-ру 283 ч. диэтиламино-этилвинилового эфира в 270 ч. бзл. добавляют в течение 15 мин. 300 ч. комплекса $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в 270 ч. бзл., и смесь нагревают в течение 2 час. в токе N_2 при 20—50°. К вязкому р-ру добавляют 720 ч. бзл., перемешивают 10 мин., добавляют 2000 ч. 25%-ного водн. р-ра CH_3COOK, содержащего 200 ч. KOH, перемешивают 30 мин., отделяют органич. слой, фильтруют и отгоняют бзл. Выход полимера 230 ч. Полимер — вязкая масса, растворимая в ацетоне, бзл., минер. к-тах, HCOOH и CH_3COOH. Нерастворим в воде и $HCON(CH_3)_2$. А. Ж.

63196 П. Способ перевода нерастворимых в воде сополимеров акрилонитрила в водорастворимые соединения. Тесмар (Verfahren zur Überführung bestimmter wasserunlöslicher Mischpolymerisate des Acrylnitrils in wasserlösliche Verbindungen. Tessmar Klaus) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931733, 16.08.55

Для перевода нерастворимых в воде сополимеров акрилонитрила и эфиров низших спиртов и метакриловой к-ты (содержащих в некоторых случаях незначительные кол-ва других сополимеризующихся соединений) в растворимое в воде состояние сополимер (полученный при блочной полимеризации) измельчают и омыляют водн. р-рами щелочей (NaOH или NH_4OH) под давл. 2—20 *атм*. Низковязкие р-ры омыленных сополимеров используют в качестве аппретуры и для шлихтовки тканей. Напр., 960 вес. ч. отходов блочного сополимера 69 ч. акрилонитрила, 30 ч. метилметакрилата и 1 ч. аллилового эфира метакриловой к-ты измельчают в дробилке до величины зерна 5—10 *мм* и загружают в автоклав, снабженный мешалкой и обогреваемый паром. В автоклав загружают также 580 вес. ч. NaOH, растворенных в 13 500 вес. ч. воды. Содержимое нагревают в течение 4 час. при 150°, при давл. 7—10 *ати*. Образующийся р-р прозрачен, желтого цвета и содержит 10% сухого остатка; время истечения (по методу DIN-Becher 4) составляет 27,5 сек. при 20°. Р-р имеет pH 12, но его можно понизить до 7 при добавлении 4,4 *г* безводн. CH_3COOH на 100 *г* р-ра. Б. К.

63197 П. Способ деполимеризации поливинилиденцианида. Ардис, Гилберт (Process for depolymerizing polyvinylidene cyanide. Ardis Alan E., Gilbert Harry [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 507573, 23.11.54

Способ получения винилиденцианида заключается в том, что соответствующий полимер (также в присутствии трикрезилфосфата) нагревают выше т-ры его разложения, при нормальном или пониженном давлении (<100 *мм*) и конденсируют пары в приемнике, содержащем P_2O_5 для предотвращения полимеризации мономера. А. Ж.

63198 П. Способ сополимеризации этилена с другими полимеризующимися органическими соединениями. Перрин, Фосетт, Пейтон, Вильямс (Verfahren zur Polymerisierung von Äthylen mit anderen polymerisierbaren organischen Verbindungen. Perrin Michael Willcox, Fawcett Eric William, Paton John Greves, Williams Edmond George) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Пат. ФРГ 912267, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 467 (нем.)]

Патентуемый способ получения высокомолекулярных сополимеров этилена с одним или несколькими полимеризующимися органич. соединениями, содержащими одну или несколько двойных связей, отличается тем, что процесс производится при давл. ⩾500 *ат*, (лучше >1500 *ат*) и т-ре 100—400° (150—250°), в присутствии небольших кол-в O_2 или перекисей, напр. перекиси бензоила. В качестве компонентов для сополимеризации с этиленом применяют изобутилен, амилен, стирол, стильбен, лимонен, метакрилаты, винилацетат, бутадиен. Сополимеры применяют для получения нитей, пленок, прессовочных масс, изоляционных материалов. М. А.

63199 П. Изделия из нерастворимых сополимеров и способ их изготовления. Эймос (Composite bodies of insoluble copolymers and method of making same. Amos James L.) [The Dow-Chemical Co.]. Канад. пат. 506776, 26.10.54

Патентуются стабильные непрозрачные, жесткие и пористые мелкие гранулы на основе нерастворимого и ненабухающего в бзл. сополимера, для получения которого в реактор загружают (коэфф. заполнения 50—85%) смесь, состоящую из большего кол-ва моновинилароматич. соединения, имеющего ф-лу $R - CH = CH_2$, где R — ароматич. радикал, один из атомов C которого связан с винильной группой, и меньшего кол-ва (<12% от смеси) полимеризующегося полиолефинового соединения, которое имеет реакционноспособные олефиновые связи в ациклич. части молекулы. Смесь полимеризуют при т-ре <110° до перехода в полимер с образованием пористых гранул ⩾50% мономеров. Окончание процесса полимеризации осуществляется в закрытом реакторе при давл. 0,7 *кГ/см²*. Кол-во полиолефинового соединения, имеющего двойную связь в ациклич. части, составляет 12% от веса смеси. Для получения сополимеров такого типа используют сти-

рол и небольшие кол-ва замещенного в ядре этилвинилбензола и дивинилбензол. Б. К.

63200 П. Способ получения сополимеров, пригодных для изготовления формованных изделий. Брусон (Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf geformte Gegenstände geeigneten Kopolymeren. Bruson Herman A.) [Industrial Rayon Corp.]. Пат. ФРГ 931732, 16.08.55

Для получения сополимеров подвергают совместной полимеризации смесь акрилонитрила и $\leqslant$10% простого винилового эфира ф-лы $CH_2 = CH(OA)_n N(X)(У)$, который может быть использован также в виде соли. Образующиеся сополимеры имеют мол. в. 10000—250000 предпочтительно 40 000—150 000. В ф-ле А — алкилен, n — целое число, Х и У — алкил, оксиалкил, алкоксиалкил, аминоалкил, цианалкил, циклоалкил, аралкил, фурфурил, пиридил, арил или аминоарил. Х и У вместе с атомом N могут образовывать единый гетероциклич. радикал. В качестве исходных продуктов применяют 2-диметиламиноэтилвиниловый эфир, 2-диэтиламиноэтилвиниловый эфир, *бис*-(2-оксиэтиламино)-этилвиниловый эфир и β-морфолинэтилвиниловый эфир. Напр., смесь 38 ч. акрилонитрила, 2 ч. β-диэтиламиноэтилвинилового эфира и 0,2 ч. перекиси бензоила полимеризуют при 55—60° в течение 24 час. в среде 80 ч. гликолькарбоната. Из полученного вязкого р-ра можно изготавливать пленки, покрытия, волокно. Сополимеры хорошо окрашиваются кислотными красителями. А. Ж.

63201 П. Сополимеры винилиденцианида со стиролом и замещенными стиролами. Миллер (Copolymers of vinylidene cyanide with styrene and substituted styrenes. Miller Floyd F.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 516532, 13.09.55

Патентуется сополимер винилиденцианида и в-ва ф-лы $R'C(R) = CH_2$, где R' —ароматич. радикал, в котором все имеющиеся атомы Н соединены с атомами С и R — Н или алкил. Получаемый сополимер имеет схематич. ф-лу $-M_1 - M_2 - (M_1 - M_2)_x - M_1 - M_2 -$, где M_1 — элементарное звено винилиденцианида, M_2 — элементарное звено сополимеризующегося с ним в-ва и x — некоторое число. Сополимер растворим при ~20° в диметилформамиде, но не растворяется в спирте, бензоле и эфире. Мономерный винилиденцианид отличается тем, что он является жидкостью при ~20°, имеет (чистый) т. пл. 9,0—9,7°, самопроизвольно полимеризуется при взаимодействии с водой при ~20°, образуя нерастворимую в воде смолу и реагирует с 1,3-бутадиеном, образуя 4,4-дицианциклогексен. В качестве сополимеризующегося в-ва может быть использован стирол. Для получения сополимера р-р 5—95 мол.% винилиденцианида в жидкой среде смешивают со вторым компонентом и полимеризуют при т-ре от −15 до 100° в присутствии перекисного инициатора до образования твердого полимера. А. Ж.

63202 П. Композиции, содержащие эластомер и смолу. Дейли (Elastomer-resin compositions. Daly Lawrence E.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 509035, 11.01.55

Способ получения твердой упругой термопластичной смеси смолы и эластомера заключается в мастикации при 140—171° эластичного, резиноподобного в нормальных условиях сополимера 1,3-бутадиена и акрилонитрила, содержащего $\geqslant$30% (напр., 30—50%) нерастворимого в толуоле геля в стадии В, и последующем смешении резиноподобного сополимера с твердой неэластичной термопластичной смолой до получения гомог. смеси. Смесь содержит 10—50 вес.% резиноподобного эластичного сополимера и 50—90 вес.% термопластичной смолы, которая представляет собой сополимер 50—85% стирола и 15—50% акрилонитрила и содержит 20—30% связанного акрилонитрила. Внутренняя вязкость сополимера составляет 1—2. Б. К.

63203 П. Полимеризация формальдегида. Мак-Доналд (Polymerisation de la formaldéhyde. MacDonald Robert N.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1090028, 25.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 153—154 (франц.)]

Способ полимеризации формальдегида с образованием устойчивых высших полимеров отличается тем, что для полимеризации используются катализаторы ф-лы $RM(R')R''$, где М — металл второй подгруппы V группы периодической системы с атомным номером 15—51; R, R' и R''— одновалентные углеводородные радикалы. Формальдегид непрерывно вводят в инертную органич. среду, предварительно освобожденную от кислорода. Процесс протекает при т-ре от −120 до 70°. Полимер фильтруют и сушат при ~20°. Д. К.

63204 П. Полимерные композиции. Д'Алельо (Polymeric compositions. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2695894, 30.11.54

Патентуется композиция, содержащая продукт р-ции эпоксиалкоксиароматич. смолы и жирных к-т высыхающих или полувысыхающих масел или их эфиров с многоатомными спиртами. Эпоксиалкоксиароматич. смола содержит элементарные звенья ф-лы (I), в которой R — H, алкил, алкилен, арил, аралкил, алкарил, циклоалкил или фурил; Х и Y — H, Cl, алкил или ОН - группа; R'— H, Cl, алкил, арил, аралкил, алкарил или циклоалкил; m — целое число $\geqslant$3; Z — H или эпоксиалкильная группа ф-лы

$$-(C)_n - C - C - O$$

В этой ф-ле n — целое число $\leqslant$8, причем боковые валентности атомов С замещены атомами Н или алкилами, содержащими $\leqslant$7 атомов С, таким образом, что Z в целом содержит $\leqslant$10 атомов С. А. Ж.

63205 П. Смолы из фенола, альдегида и эпигалоидгидрина (Phenol-aldehyde-epihalohydrin resins) [Lewis Berger & Sons Ltd]. Австрал. пат. 164425 18.08.55

Смолы получают конденсацией 1 моля *бис*-фенола (соединения, в котором 2 фенольных ядра связаны непосредственно, через нереакционноспособную группу или 2-валентный радикал) с 0,25—0,65 моля ароматич. или алифатич. альдегида; образующийся низкомолекулярный продукт вводят в р-цию с эпигалоидгидрином в присутствии основания при т-ре $\leqslant$68°. Получающиеся смолы используют для покрытий, литьевых и пропитывающих композиций, которые содержат полиамин в качестве катализатора отверждения. Эфиры, получаемые этерификацией этих смол жирными к-тами, употребляют для покрытий и пропиток. И. Ш.

63206 П. Процесс получения отверждающих агентов для глицидных эфиров, получаемые отвердители, их использование и образующиеся продукты (Process for preparing curing agents for curing glycidyl ethers, the resulting curing agents, their use and the resulting products) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 705786, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii299—300 (англ.)]

Для получения незатвердевающего вторичного отвердителя для эпоксидных смол простой глицидный эфир двухатомного фенола, напр., $4,4'-(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ с мол. в. 325—650 (напр., 340 или 624), содержащий 1—2 эпоксигруппы в молекуле, нагревают со

вторичным амином, взятым в кол-ве ≥1,5 моля (лучше 2—5 молей) на 1 эпоксигруппу глицидного эфира, напр. с диметил- или диэтиламином или с пиперидином. Напр., смесь (в ч.) 570 $(C_2H_5)_2NH$, 500 диоксана и 500 глицидного эфира (мол. в. 370, т-ра размягч. 9°, кол-во эпоксигрупп в молекуле 1,85, получен из эпихлоргидрина и диоксидифенилпропана), нагревают 3 часа при 55—60°, выливают в воду, осадок промывают водой, растворяют в эфире, экстрагируют водой и р-р выпаривают до получения 378 ч. вязкой подвижной при 60° жидкости с мол. в. 526 и т-рой размягч. 13,6°. При нагревании полученного продукта с 9 ч. исходного глицидного эфира в течение 120 час. при 65° образуется продукт с твердостью по Берколу 32. С. Б.

63207 П. Линейные полиэфирные смолы (Linear polyester resins) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 160917, 17.02.55

Термопластичный порошкообразный отверждающийся продукт с т. пл. ≥80° получают этерификацией 1,2-дикарбоксиэтена стехиометрич. кол-вом двухатомного спирта ф-лы n, n'- $H(OR)_mOC_6H_4AC_6H_4O(RO)_nH$ (I) (R — алкилен с 2—3 атомами C, A — 2-алкилиден с 3—4 атомами, C, m и $n \geq 1$, а $m + n \leq 3$) или смесью 50—90 мол.% I и 10—50 мол.% низшего алкиленгликол или же смесью, содержащей ≥50 мол.% I, 1—10 мол.% многоатомного спирта с 3—6 атомами C и не менее чем с 3 оксигруппами и 0—49 мол.% низшего алкиленгликоля. Я. К.

63208 П. Способ получения смол (Verfahren zur Herstellung harzartiger Produkte) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 913476, 14.06.54[Chem. Zbl., 1954, **125**, №49, 11317—11318(нем.)]

Способ отличается тем, что конденсацию спиртов (полученных восстановлением природных смоляных к-т или их эфиров) с многоосновными органич. к-тами проводят в присутствии многоатомных алифатич. спиртов и других в-в, напр. жирных к-т, жирных спиртов, глицеридов жирных к-т, восков, битумов или синтетич. смол. Получаемые смолы хорошо совмещаются, напр. с каучуком, хлоркаучуком, фактисом, производными целлюлозы, маслами растительного, животного, минер. или синтетич. происхождения, белковыми и крахмалсодержащими в-вами и применяются в качестве смол для лаков, пластич. масс, для пропитки древесины, бумаги, кожи и тканей, а также для получения клеев и изоляционных масс. См. также герм. пат. 724293. М. А.

63209 П. Способ получения высокополимерных продуктов конденсации. Хентрих, Киршталер (Verfahren zur Herstellung superpolymerer Kondensationsprodukte. Hentrich Winfried, Kirstahler Alfred) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 935025, 10.11.55

Высокополимеры получают из гликолей, содержащих ≥4 атомов C, у которых группы OH стоят на концах цепи или у разных, но не соседних алифатич. атомов C; в углеродной цепи гликолей находятся в качестве гетерогрупп один или несколько атомов S, группы SO или (лучше) SO_2. Эти гликоли обрабатывают дикарбоновыми к-тами или их функциональными производными, диизоцианатами или диизотиоцианатами, в углеродной цепи которых содержится одна или несколько сульфоновых групп. Компоненты нагревают при 150—300° до образования высокополимеров. Эквимолекулярные кол-ва 2,2'-диоксидиэтилсульфона и ди-*н*-гексилсульфон-6,6'-диизоцианата нагревают в присутствии р-рителя или диспергатора в течение 1—2 час. с обратным холодильником. После отгонки р-рителя нагревают еще 2 часа при 220—240° под вакуумом (~2 *мм* рт. ст.). Высокополимер способен к прядению из расплава. М. А.

63210 П. Сополимеры циклопентадиена. Герхарт (Copolymers of cyclopentadiene. Gerhart H. L.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Англ. пат. 715228, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i477 (англ.)]

Патентуются трехкомпонентные сополимеры, получаемые нагреванием (при 149—315°) смеси 20—90 вес.% ненасыщ. (льняного, соевого, китайского древесного или периллового) масла, 5—80 вес.% циклопентадиена, дициклопентадиена, трициклопентадиена или тетрациклопентадиена и 1—50 вес.% ненасыщ. соединения с этиленовыми связями, содержащего несколько несопряженных в отношении друг к другу групп CH_2=C. Кол-во последнего в-ва должно быть ≥5—10% от циклопентадиена, предпочтительно 5—50% от суммарного их веса. Полифункциональные в-ва, содержащие две или более групп CH_2 = C дают продукты с повышенной вязкостью при более низких т-рах р-ции. В примерах приведены дивинилбензол и полиэфиры ненасыщ. спиртов и двуосновных или многоосновных карбоновых к-т. Л. П.

63211 П. Способ получения пластифицированных смол с хорошими механическими свойствами. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Weichharzen mit wertvollen mechanischen Eigenschaften. Wagner Hans) [Deutsche Goldund Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 885006, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1857 (нем.)]

Способ состоит в том, что акролеин и многоатомные спирты, напр. пентаэритрит (I), конденсируют в кислой среде при повышенной т-ре; перед завершением конденсации в продукт вводят 1—50% (лучше 5—20%) пластификатора и заканчивают конденсацию, лучше при повышенной т-ре. В качестве пластификаторов применяют эфиры фталевой к-ты и низших спиртов или продукты этерификации I одноосновными жирными к-тами, содержащими ≤10 атомов C. Напр., смешивают 75 ч. плавкой смолы (полученной при нагревании 280 ч. акролеина и 510 ч. I в присутствии 2,8 ч. *n*-толуолсульфокислоты при 85° в течение 1,5 часа и с последующей отгонкой образовавшейся при ацетилировании воды) и 25 ч. пластификатора, полученного этерификацией I смесью к-т, являющихся продуктами окисления парафинов. Затем массу нагревают в течение 24 часов на Al-фольге. Получается мягкая, прозрачная смола с каучукоподобными свойствами, используемая для пропитки ткани и бумаги, для покрытий и для изготовления бензостойких шлангов. З. И.

63212 П. Способ получения отверждаемых смол (Procédé pour la préparation de résines durcissables) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1051868, 19.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1152—1153 (нем.)]

Продукт р-ции фенолов с кислородсодержащим соединением, получаемым при взаимодействии ароматич. углеводородов с альдегидами, конденсируют далее с альдегидами, напр. с CH_2O, его полимерами или выделяющими его в-вами. Конденсацию можно проводить в кислой или щел. среде, также в присутствии амидов к-т, фенолов, аминов, уретанов или кетонов. 225 ч. продукта конденсации нафталина и CH_2O (содержание кислорода 8,1%) нагревают 3 часа при 150° с 94 ч. фенола в присутствии 0,3 ч. *n*-толуолсульфохлорида, отгоняют 20 ч. воды, смешивают (в ч.) 150 полученной смолы с 75 фенолоформальдегидного новолака, 235 древесной муки, 22,5 гексаметилентетрамина, 5 MgO и 5 горного воска, отбеленного окислителем, и прессуют массу при 170°. Получаемые продукты обладают хим. стойкостью и улучшенными диэлектрич. свойствами. М. А.

63213 П. Способ получения кислородсодержащих продуктов конденсации (Procédé pour la production de produits de condensation oxygénés) [Badische Ani-

lin-und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1052049, 20.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1856—1857 (нем.)]

Способ состоит в том, что неалкилированные многоядерные ароматич. углеводороды (нафталин, фенантрен) конденсируют более чем с 1,5-кратным молекулярным кол-вом альдегида в присутствии разб. к-т таким образом, что полученные продукты после нагревания с фенолами в присутствии катализаторов образуют прозрачные р-ры в спирте. Продукты р-ции можно обрабатывать в присутствии кислых катализаторов также другими фенолами (крезолом, амино- или нитрофенолом, салициловой к-той, гидрохиноном, пирокатехином, нафтолом или оксиароматич. сульфамидами). Напр., 115 ч. воды, 85 ч. конц. серной к-ты и 114 ч. 98%-ного параформальдегида нагревают при 90—100°, смесь медленно приливают к 120 ч. нафталина и нагревают с обратным холодильником до тех пор, пока взятая проба после обработки фенолом и толуолсульфохлоридом не будет полностью растворяться в 5-кратном кол-ве спирта. По завершении процесса отделяют на холоду водн. слой, нейтрализуют смолу, отгоняют примеси с водяным паром и растворяют в бзл. Полученная смола имеет т. размягч. 52° и может быть использована для пресс-материалов и лаков. 225 ч. этой смолы нагревают с 94 ч. фенола и 0,3 ч. *n*-толуолсульфохлорида при 130° и затем 3 часа при 150° с удалением избыточного фенола и реакционной воды. Получается прозрачная твердая смола, растворимая в смесях спирта и углеводородов. З. И.

63214 П. Способ и приспособление для непрерывного производства конденсационных смол. Х е с с е н (Verfahren und Vorrichtung zur stetigen Herstellung von Kondensationskunstharzen. H e s s e n R i c h a r d) [Süd-West-Chimie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 914323, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1856 (нем.)]

Способ получения продуктов конденсации из фенола и CH_2O состоит в том, что небольшое кол-во исходных в-в кратковременно нагревают до высокой т-ры под давлением и продукты конденсации обезвоживают под вакуумом (при одновременном охлаждении) в реакторе, причем для окончательной сушки смолу переводят во второй реактор, где она сушится также под вакуумом в тонком слое. З. И.

63215 П. Способ отверждения продуктов конденсации формальдегида с реакционной смесью, полученной нагреванием цианамида или дициандиамида с фенолами. К р а у с (Verfahren zur Härtung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und den durch Erhitzung von Cyanamid oder Dicyandiamid mit Phenolen erhaltenen Reaktionsgemischen. K r a u s W i l h e l m) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 870028, 9.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1856 (нем.)]

Отверждение указанных продуктов производят в присутствии сильно щел. средств, особенно гидратов окисей щел.-зем. металлов и (или) NH_3. Напр., 500 ч. дициандиамида и 1500 ч. *o*-крезола нагревают 1,5 часа с обратным холодильником. 216 ч. полученного расплава и 400 ч. 30%-ного, нейтр. CH_2O нагревают (0,5 час., 90°), подкисляют 4 ч. щавелевой к-ты, растворенной в небольшом кол-ве воды до pH∼6, снова (нагревают (80—85°) до расслоения, добавляют 4 ч. $Ca(OH)_2$ в ∼7 объемн. ч. 25%-ного NH_3 до pH 8—8,5 и продолжают нагревание (0,5—1 час., 80—85°). Воду отгоняют до получения однородного р-ра, после чего добавляют наполнители. Получается быстро отверждаемый пресс-порошок. М. А.

63216 П. Способ получения искусственных смол. К е с л е р (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. K e s s l e r H i l m a r) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel und Co.]. Пат. ФРГ 914901, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1856 (нем.)]

Твердые, низкоплавкие гидрофобные легко измельчаемые смолы получают конденсацией фенола (I) и формальдегида (II) при повышенной т-ре в присутствии небольшого кол-ва щелочи с последующей конденсацией продуктов р-ции с анилином (III); мол. соотношения II : I составляют, по крайней мере, 2 : 1, а соотношение I : III не должно значительно отличаться от 1 : 1; продукт р-ции превращают затем в твердую смолу. I и III могут быть заменены их гомологами. З. И.

63217 П. Термореактивные смолы, содержащие сульфонатные группы. О т е н, Р е й н и (Thermosetting resins containing sulfonate groups. A u t e n R o b e r t W., R a i n e y J a m e s L.) [Rohm and Haas Co.]. Канад. пат. 506504, 12.10.54

Указанные смолы получаются нагреванием при т-ре конденсации (60—105°) карбамидов, полиаминодиили триазинов (каждая аминогруппа которых содержит, по меньшей мере, один атом H при атоме N аминогруппы) с CH_2O, CH_3CHO, C_3H_7CHO, C_6H_5CHO или фурфуролом и водорастворимым сульфитом в соотношении ∼0,5—2 (или 1—1,5) моля альдегида на одну реакционноспособную аминогруппу и 0,05—1 (или 0,1—0,4) моля сульфита на 1 моль альдегида. Напр., нагревают смесь мочевины, одного из указанных альдегидов и сульфита металла Ia группы периодической системы в соотношении 1—4 моля альдегида на 1 моль мочевины и 0,1—0,4 моля сульфита на 1 моль альдегида, или смесь меламина, CH_2O и Na_2SO_3 (или $NaHSO_3$) в соотношении 1,5-6 молей CH_2O на 1 моль меламина и 0,1—0,4 моля Na_2SO_3 (или $NaHSO_3$) на 1 моль CH_2O. Я. К.

63218 П. Способ получения формованных изделий с помощью трихлоруксусной кислоты. Х е й з е л ь, К о л ь б, Ш о л ь ц (Verfahren zur Herstellung von Trichloressigsäure-Formlingen. H e i s e l P a u l, K o l b H a n s, S c h o l z J o s e f) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 918590, 2.10.54 [Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 1, 27 (нем.)]

Конденсационные смолы, один из компонентов которых представляет собой слабоосновное аминосоединение, напр. мочевиноформальдегидные или меламиноформальдегидные смолы, еще растворимые в воде, некоторых органич. р-рителях и (или) трихлоруксусной к-те (I), при смешении с I, являющейся катализатором отверждения, образуют в результате дальнейшей конденсации механически прочные, негигроскопичные массы. При обработке полученных изделий водой и (или) некоторыми р-рителями происходит вымывание I из изделия; скорость вымывания I зависит от содержания I в массе. М. А.

63219 П. Линейные полиамиды (Linear polyamides) [Bobingen A.-G. Fuer Textilfaser]. Англ. пат. 723130, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 198 (англ.)]

Патентуются линейные полимеры с хорошим сродством к кислотным красителям, имеющие несколько групп — NH — CO —, разделенных несколькими группами — CH_2 — и содержащие: несколько замещ. или незамещ. ядер бензимидазола или бензодиимидазола в кол-ве ⩽1/5 от числа групп— NH — CO —; или те же ядра, но как концевые, в кол-ве ⩽1/150 числа групп — NH — CO—. Эти полимеры хорошо окрашиваются кислотными красителями. Протравными красителями они окрашиваются лучше найлона. Ю В.

63220 П. Способ получения сильноосновных полиоксамидов. Ш л а к (Verfahren zur Herstellung von stark basischen Polyoxamiden. S c h l a k P a u l(

(Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning) Пат. ФРГ 929579, 30.06.55

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что полиамины с двумя способными к ацилированию основными атомами N, в цепи или в боковых радикалах которых содержатся один или несколько третичных основных атомов N, подвергают взаимодействию с эфирами щавелевой или оксаминовой к-т. Одновременно можно вводить в р-цию бифункциональные диамины, не содержащие третичного атома N, в частности такие, в цепи которых содержатся атомы O или S. Амины могут также содержать у насыщ. атомов углерода OH- или SH-группы, а у третичных атомов N-оксиалкильные или меркаптоалкильные группы. Поликонденсацию можно проводить при т-ре ниже т-ры плавления в присутствии р-рителей или пластификаторов, взятых в кол-ве, недостаточном для полного растворения. Полиоксамиды получают также при конденсации в присутствии высококипящего р-рителя и выделяют продукт конденсации растворением в разб. водн. р-ре к-ты. Продукты конденсации легко окрашиваются кислотными красителями. Напр., р-р 1 моля N-метил-ди-(ξ-аминогексил)-амина и 1 моля гексаметилендиамина в 3 вес. ч. *м*-крезола смешивают с 2 молями диметилового эфира щавелевой к-ты. По окончании самопроизвольной р-ции смесь постепенно нагревают до 160° (при этом отгоняется метанол) и выдерживают при этой т-ре 2 часа. Вязкий р-р смешивают с 1 н. CH_3COOH при 60° и отделяют крезол. Из водн. р-ра полиамид осаждают аммиаком в виде почти бесцветной волокнистой массы. Полученная из р-ра CH_3COOH прозрачная пленка при выдерживании в парах NH_3 становится нерастворимой в воде и затем может быть ориентирована при растяжении в нагретом состоянии. М. А.

63221 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов поликонденсации. Фёгеле (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polykondensationsprodukten. Vögele Paul) [Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932581 5.09.55

Для получения высокомолекулярных полиамидов, полимочевин, полиэфиров и сополимеров на их основе в первой стадии поликонденсации получают низкомолекулярные продукты, растворимые в горячей воде, которые, конденсируют после перекристаллизации. Таким путем удается очистить исходные продукты и получить полимеры с более высоким мол. весом. 100 *г* неочищ. ε-аминокапроновой к-ты или соли адипиновой к-ты и гексаметилендиамина (сухой или в водн. р-ре) нагревают в колбе до испарения воды и расплавления в-ва. Нагревание при 200—260° проводят до тех пор, пока кол-во выделяемого (в результате конденсации) водяного пара не начнет уменьшаться (обычно 2—20 мин.). После охлаждения продукт растворяют при нагревании, фильтруют (очищая при необходимости активированным C) и охлаждают. При охлаждении выпадает ~70% низкомолекулярного продукта поликонденсации в виде чистых белых кристаллов, которые затем подвергают дальнейшей поликонденсации. После упаривания маточного р-ра выпадает оставшаяся ε-аминокапроновая к-та, которая также может быть использована. С. З.

63222 П. Способ получения материалов из полиамидов и продукты, полученные этим способом (Procédé pour la fabrication de produits en partant de polyamides, et produils obtenus par ce procédé) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Франц. пат. 1043549, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11318—11319 (нем.)]

Для удаления низкомолекулярных продуктов из полиамидов на основе ε-капролактама полимер (в форме смолы или изделия) длительно нагревают в инертной среде при 160—200°, лучше при 170—190°. Напр., прутки из полиамидов нагревают 24 часа в парафиновой бане при 180°, после чего медленно охлаждают. Содержание низкомолекулярных полимеров падает от 11 до 2,9%. М. А.

63223 П. Водные дисперсии поли-N-алкоксиметилгексаметиленадипинамидов и их применение. Уотсон, Ладлоу (Aqueous dispersions of N-alkoxymethyl-polyhexamethylene adipamides and their application. Watson Frederick K., Ludlow John L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2714097, 26.07.55

Водная дисперсия поли-N-алкоксиметилгексаметиленадипинамида, 20—60% атомов N которого соединены с алкоксиметильными группами, содержит 1—50 вес.% (от дисперсии) полимера в виде частиц диам. <10 μ. Диспергирующим агентом (0,5—10 вес.% от полимера) является растворимая в воде соль N-содержащего основания и к-ты, константа ионизации первого H-иона которой составляет $\geqslant 10^{-5}$; при нагревании до т-ры <170° соль разлагается, образуя остаток кислотного характера. Дисперсия имеет pH 7,5—11,5. И. Ш.

63224 П. Полиамиды из ароматических диаминов, имеющие алифатические боковые цепи. Хауц, Уитбеккер (Polyamides prepared from aromatic diamines having aliphatic substituted side chains. Houtz Ray C., Wittbecker Emerson L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 512247, 26.04.55

Патентуется полиамид, имеющий элементарное звено ф-лы — CONHCH(R) ACH(R)NHCOR'—, где R—алкил, содержащий 1—20 атомов C, R'— остаток двуосновной к-ты, содержащий 3—20 атомов C, напр., $—(CH_2)_n—$ и A — 2-валентный ароматич. радикал. В частности, патентуются полиамиды, содержащие по крайней мере 7 звеньев вышеуказанной ф-лы, в которых R — CH_3, A — *n*- — C_6H_4 — C_6H_4 — и R' —$(CH_2)_8$. А. Ж.

63225 П. Получение высокополимерных, неплавких, но растворимых в растворителях для белков продуктов полимеризации белкового типа. Бёрнер (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren, eiweissähnlichen, unschmelzbaren, aber in Eiweisslösungsmitteln löslichen Polymerisationsprodukten. Börner Karl) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ФРГ 912749, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3284—3285 (нем.)]

Высокополимерные, неплавкие, но растворимые в р-рителях для белков продукты полимеризации белкового типа получают из ангидрида N-карбоновой α-аминокислоты (в форме ангидрида глицин-N-карбоновой к-ты, замещ. у атомов C или N алкилом или аралкилом) нагреванием до окончания выделения CO_2. Напр., ангидрид α-аланин-N-карбоновой к-ты нагревают в $CHCl_3$ или ксилоле и декагидронафталине при 120—200°. Продукты применяют для получения искусств. волокна, волоса. Добавление р-ра целлюлозы в реактиве Швейцера дает технически полноценную смесь целлюлозы и полимера белкового типа. Исходные ангидриды получают через карбометоксипроизводные аминокислот хлорированием до образования хлорпроизводных, которые затем переводят в ангидриды, отщепляя CH_3Cl. Ангидрид N-бутилглицин-N-карбоновой к-ты, т. пл. 30°. Ангидрид α-аланин-N-карбоновой к-ты, т. пл. 42—43°. Ангидрид N-метил-α-аланин-N-карбоновой к-ты, т. пл. 74—77°. Ю. В.

63226 П. Способ получения пластических масс. Хёхтлен, Байер, Петерсен, Бунге (Verfahren zur Herstellung geformter Massen. Höchtlen August, Bayer Otto, Petersen Siegfried, Bunge Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 910221,

29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11558—11559 (нем.)]

Пластические массы получают взаимодействием диизоцианатов с соединениями, содержащими >2 реакционноспособных атомов H, таким образом, что смесь компонентов, при необходимости с добавкой пластификаторов и наполнителей, формуют и нагревают до т-ры, при которой происходит р-ция. Вместо диизоцианатов можно применять в-ва, которые реагируют при повышенной т-ре подобно диизоцианатам. В качестве второго компонента используют высокомолекулярные термопластичные смолы — простые и сложные эфиры целлюлозы с реакционноспособными OH-группами, производные сахаров и крахмала, ароилированный казеин, сополимеры, содержащие акриламид, натронную целлюлозу, аминолигнин, полиэфиры, полученные из многоосновных к-т с избытком многоатомных спиртов, смолы из CH_2O и оксиалкиланилина или простых оксиалкилфениловых эфиров, из $POCl_3$ и оксиэтиланилина, из дихлоргидрина и сульфидов щел. металлов, а также смолы из N-ацилированного аминотриметилолметана. Смесь (в ч.) 150 продукта конденсации 3 молей адипиновой к-ты и 4 молей триметилолпропана, 140 3,3′-диметоксидифенил-4,4′-диизоцианата, 150 древесной муки, 2 MgO и 1 стеарата цинка смешивают при 50—60° на вальцах и прессуют при 130—170° и 200—300 *ат*, получая пластмассу с большой механич. прочностью. М. Б.

63227 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов конденсации. Ш л а к (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren Kondensationsprodukten. S c h l a c k P a u l) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 907700, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11318 (нем.)]

Предлагаемый способ отличается тем, что продукты взаимодействия гидразина, гидразингидрата или его производных (имеющих ⩾1 атома H у каждого атома N), с дикарбоновыми к-тами, содержащими ⩾5 атомов C, или их производными конденсируют при нагревании до т-ры ⩾130°. В качестве исходных в-в применяют, напр. дигидразид себациновой к-ты (т. пл. 185°, из диэтилового эфира себациновой к-ты и гидразингидрата); моногидразид себациновой к-ты (т. пл. 113°; из монометилового эфира себациновой к-ты и гидразингидрата); диамид или дигидразид адипиновой к-ты; диметиловый эфир себациновой к-ты и монометилгидразин. Полимеры применяют для изготовления пластмасс и волокна. М. А.

63228 П. Способ производства смолообразных продуктов конденсации. В е й е (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. W e i h e A d o l f) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 914324, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1858 (нем.)]

Патентуется способ получения смолообразных продуктов конденсации из альдегидов и уретанов, р-цией последних с водн. CH_2O при повышенной т-ре, в отсутствие катализаторов. Начальные водорастворимые продукты конденсации можно конденсировать дальше при нагревании (лучше после удаления воды) с добавкой катализаторов. З. И.

63229 П. Пластмассы. Р о х о в (Kunststoff. R o c h o w E u g e n e G.) [Allgemeine Elektricitäts-G.]. Пат. ФРГ 922237, 10.01.55

Патентуется пластмасса для электротехнич. применения на основе смол, содержащих атомы Si, O и CH_3-группы, связанные непосредственно с Si, и различных наполнителей. Смолы имеют элементарное звено ф-лы— $Si(CH_3)_2$ — O — и (или) $CH_3Si\langle^{O-}_{O-}$ и получаются при гидролизе алкилгалоидосиланов и последующей конденсации образующихся силанолов. Эти смолы содержат 1—2 (преимущественно 1,3—1,7) группы CH_3 на каждый атом Si. Для получения листовых материалов смолу смешивают с летучими р-рителями и применяют в качестве связующего в сочетании с наполнителями на основе неорганич. в-в: стеклянных волокон, асбеста или бентонита. Полиметилсилоксановые смолы, содержащие наполнитель (или без наполнителя) применяются для электрич. изоляции или покрытий. Приведены примеры получения смол путем обработки $SiCl_4$ соответствующим кол-вом CH_3MgBr в эфир. р-ре с последующим гидролизом и конденсацией продуктов реакции. Б. К.

63230 П. Полиорганосилоксановый электроизоляционный материал (Organopolysiloxane electrical insulating material) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 722593, 26.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2946, 874 (англ.)]

Полиорганосилоксановые смолы для электроизоляционных лаков, стабильные во влажных условиях, содержат слюду и катализаторы отверждения — соли карбоновых к-т, напр. октоат кобальта. М. Г.

63231 П. Полимерные соединения. С и г н а й г о (Polymeric compounds. S i g n a i g o F r a n k K.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2700658, 25.01.55

Для получения полимерного *н*-бутоксиметилэтиленполисульфида сплавляют 264 ч. $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 71 ч. серы, в сплав постепенно добавляют, в течение 5 час, при 50° р-р 274 ч. 2,3-дибромпропил-*н*-бутилового эфира в 198 ч. метанола и перемешивают смесь в течение 18 час. при 70—75°. Б. К.

63232 П. Полимерные композиции. Ш е й н е (Polymeric compositions. S c h o e n e D w i g h t L.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 508781, 4.01.55

Патентуется полимерный продукт присоединения эквимолекулярных кол-в мономерного гликоля или дитиогликоля (триметиленгликоля или триметилендитиола) к мономерному соединению, имеющему одну или две промежуточные сульфонильные группы, связанные с концевыми винильными или замещ. углеводородными остатками винильными группами (напр., к дивинилсульфону). Б. К.

63233 П. Способ получения искусственных смол. Ш л е н к е р (Sätt för framställning av konsthartser. S c h l e n k e r F.) [Chemische Werke Albert]. Швед. пат. 150518, 28.06.55

Смолы получают при р-ции алкоголятов Al (или других металлов с валентностью ⩾3) с таутомерно реагирующими соединениями, способными образовывать енольные формы. Кол-во алкоголята составляет ⩽1 моля на 1 моль второго компонента. А. Ж.

63234 П. Способ получения искусственных смол. Ф р а н к е н б у р г е р, Х а м м е р ш м и д, Р ё с л е р (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. F r a n k e n b u r g e r W a l t e r, H a m m e r s c h m i d H e r i b e r t, R ö s s l e r G e o r g) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925498, 24.03.55

Искусственные смолы получают конденсацией при нагревании алифатич. альдегидов не менее чем с 2 атомами C (ацетальдегид, альдоль, кротоновый альдегид) в присутствии в качестве конденсирующего средства вторичных алифатич. аминов или их солей (диметиламина, диэтиламина, дибутиламина) и поверхностноактивных в-в (напр., щел. солей жирных к-т, высокомолекулярных аммонийных оснований и солей аминов, продуктов конденсации окси- или аминоалкилсульфокислот с высокомолекулярными жирными к-тами, полиалкоксисоединений из спиртов, аминов, к-т или

меркаптанов и окисей алкиленов и т. п.), содержащих ⩾10 атомов С и одну или несколько гидрофильных групп и взятых в меньшем кол-ве по отношению к аминам или их солям. Смолы применяют для политур, пропитки бумаги и в качестве электроизоляции. 20 ч. сырого алдоля уд. в. 1 вносят в смесь 1,2 ч. воды и 0,9 ч. диэтиламина, нагревают 2 часа с обратным холодильником, добавляют 0,2 ч. продукта р-ции 1 моля додецилового спирта и 8 молей окиси этилена и вновь нагревают. Воду и легколетучие маслянистые продукты конденсации отделяют перегонкой до 220°. После часового нагревания при 220° или 6-часового нагревания при 180—190° получают 12 ч. смолы с т. размягч. 73°. Ю. В.

63235 П. Стабилизированная композиция на основе этилцеллюлозы. Пейст (Stabilized ethyl cellulose composition. Paist Walter D.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 510837, 8.03.55

Композиция содержит этилцеллюлозу, дибутилфталат, минер. масло и 0,01—5 вес.% (от этилцеллюлозы) многоосновной алифатич. к-ты (лимонной или винной), являющейся стабилизатором, против изменения цвета, под действием тепла. Ю. В.

63236 П. Растворители, пластификаторы и желатинирующие вещества. Хентрих, Кайзер, Хёллерер (Lösungs-, Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel. Hentrich Winfried, Kaiser Wilhelm Jakob, Höllerer Hans) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934500, 27.10.55

В качестве пластификаторов, р-рителей и желатинирующих в-в для продуктов полимеризации виниловых соединений, лаков и пластиков применяют полиугольные эфиры, полученные из многоатомных спиртов (которые могут иметь в углеродной цепи гетероатомы или гетерогруппы), фенолов, ациклич., или циклич. спиртов, имеющих ⩾5 атомов С в молекуле. Напр., при взаимодействии дихлоругольного эфира 1,6-гександиола (полученного р-цией $COCl_2$ при 0—5° с 1,6-гександиолом в бензольном р-ре) с технич. крезолом получают с выходом 90% от теории дикрезилкарбонат 1,6-гександиола. Продукт перегоняют при 235—250°/0,8 *мм*. Крезол может быть заменен *о*-хлорфенолом. Вводя 10 вес. ч. дикрезилкарбоната 1,6-гександиола в р-р 20 вес. ч. полистирола в 70 вес. ч. толуола, получают лак, дающий после нанесения и сушки при 100—110° твердое, эластичное покрытие. Аналогично пластифицируют поливинилхлорид. Ю. В.

63237 П. Стабилизаторы (Alterungsschutzmittel) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922077, 7.01.55

В качестве стабилизаторов для пластмасс, лаков и пленок на основе продуктов полимеризации в-в, имеющих, по крайней мере, 1 группу $CH_2 = C<$ и содержащих в качестве пластификаторов эфиры высокомолекулярных ненасыщ. карбоновых к-т и (или) эфиры ненасыщ. спиртов, применяют ароматич. оксисоединения и (или) высокомолекулярные амины алифатич., аралифатич., циклоалифатич. или ароматич. ряда, вводимые в смесь в кол-ве 1—2%. При нагревании пленки из поливинилхлорида, содержащей 25% тетрагидрофурфурилового эфира олеиновой к-ты в течение 8 дней при 100°, гибкость (в условных единицах) в холодном состоянии падает с —35 до —15. При введении 0,1% β-нафтола или 0,05% 4-бензиламинофенола гибкость падает за 14 дней обработки при 100° с —35 до —32. Ю. В.

63238 П. Обработка галоидсодержащих органических соединений. Чабан (Treatment of halogen-containing organic compounds. Chaban Charles J.) [Stabelan Chemical Co.]. Канад. пат. 512339, 26.04.55

Щелочная композиция с повышенной стабильностью содержит продукт полимеризации моно- или ди-α-хлорзамещ. этилена (напр., поливинилхлорид, также пластифицированный сополимером бутадиена и акрилонитрила) и восстановитель, который представляет собой соль, содержащую анионы ф-лы $[S_2O_4]^{2-}$ или $[SXO_3]^{2-}$, где X — атом S или Se. Стабилизатор (напр. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) тонко диспергирован в полимере и находится в кол-ве 1—20 вес.% от последнего. А. Ж.

63239 П. Хлорсодержащие продукты. Лоу (Chlorine-containing materials. Lowe Wm. G.) [Britisch Celanese, Ltd.]. Англ. пат. 710090, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14206 (англ.)]

Термическая устойчивость хлоралкиловых эфиров О-содержащих к-т повышается добавлением высококипящего эпоксисоединения. Так, добавление 0,8 ч. феноксипропеноксида к ацетату целлюлозы, пластифицированному трихлорэтилфосфатом, уменьшает термич. деструкцию полимера, благодаря снижению выделения HCl. Другие моноглицидные эфиры фенолов или спиртов (относительно высокого мол. веса, как, напр., ди- или полигликолей) могут применяться вместо феноксипропеноксида. Приведены данные по стабильности ацетата целлюлозы, пластифицированного трихлорэтилфосфатом и содержащего феноксипропеноксид, *п*-октилфеноксипропеноксид, ксилилоксипропеноксид или толилоксипропеноксид. Т. Ч.

63240 П. Винилиденовые смолы с перекисным стабилизатором цвета. Ни, Нойер (Vinylidene resin with peroxide color stabilizer. Nie Willem L. J. de, Nooijer Christiaan N. J. de) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 503477, 1.06.54

Усовершенствование процесса получения бесцветной цветостойкой термопластичной смолы из галоидированного полимера (поливинил- или поливинилденгалогенида, хлорированного поливинилхлорида, хлоркаучука, бромкаучука или полихлоропрена) состоит в том, что перед измельчением полимера его смешивают с 0,1—20 вес.% органич. гидроперекиси, а измельчение производят при т-ре ниже т-ры превращения композиции в нетермопластичный продукт. В случае поливинилхлорида измельчение ведут при т-ре >100°. Композицию, содержащую поливинилхлорид и 0,5—5 вес.% гидроперекиси тетрагидронафталина, измельчают при 100—105° в течение ⩽6 мин. Я. К.

63241 П. Способ получения смоляных композиций. Сингер (Method of preparing resinous compositions. Singer Ralph J.) [The Visking Corp.]. Канад. пат. 508448 21.12.54

Способ получения композиций для изготовления формованных изделий шприцеванием в ванну, содержащую воду, состоит в том, что набухший в ацетоне бутадиенакрилонитрильный сополимер с 5—60% акрилонитрила растирают в тонкую дисперсию, которую смешивают с поливинилхлоридом, сополимером винилхлорида (I) с винилацетатом, винилцианидом, стиролом или метилметакрилатом (с преимущественным содержанием I) или же с сополимером I и ⩽70% винилиденхлорида. Смесь нагревают в автоклаве до давл. 2,8—3,2 *ат* и перемешивают до получения гомог. массы, способной образовывать нити при вытягивании. В частности, тонкую дисперсию набухшего в ацетоне бутадиенакрилонитрильного сополимера с 25—60% акрилонитрила смешивают с поли-I, сополимером 87—98% I и винилацетата или с вышеуказанным сополимером I и винилиденхлорида и смесь нагревают в автоклаве, в первых двух случаях при 100°, а в последнем случае при 90° до образования гомог. массы. Я. К.

63242 П. Смеси синтетических смол для термопластической переработки. Хальбиг (Kunststoffmischungen für thermoplastische Verarbeitungen. Halbig Paul) [Lonza Elektrizitätswerke und

Chemische Fabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 934498, 27.10.55

Смесь порошкообразных смол составляют таким образом, что она содержит крупнозернистую и мелкозернистую фракцию с отсутствием фракции средних размеров, причем размер частиц крупной фракции составляет $\leqslant 6,1$ *мм* и превышает размер частиц мелкой фракции в среднем не менее чем в 6 раз, а вес крупной фракции составляет 0,8—5-кратное кол-во по отношению к весу мелкой фракции. К смеси порошков добавляют жидкий пластификатор в кол-ве $\leqslant 100$ вес. % (лучше $\leqslant 50$ вес. %), так чтобы при смешении образовалась текучая паста. Напр., порошок поливинилхлорида разделяют на фракции: 0,0005—0,0015 *мм* (I), 0,002—0,008 *мм* (II), 0,01—0,02 *мм*, (III), 0,05—0,08 *мм* (IV). I, II, III и IV в отдельности, а также смесь I и II или III и IV требуют для получения текучей пасты не менее 1,2 ч. дибутилфталата на 1 ч. порошка. При смешении же 1 ч. I с 1—4 ч. III (или II и IV в таких же соотношениях) легко текучая паста получается уже при 0,5—1 ч. дибутилфталата на 1 ч. порошка. М. А.

63243 П. Композиции на основе виниловой смолы (Vinyl resins compositions) [Diamond Alkali Co.]. Австрал. пат. 162903, 2.06.55

Улучшенный неорганич. наполнитель для пластиков состоит в основном из частиц неорганич. в-ва (природного или осажденного $CaCO_3$), имеющего равномерное адсорбированное покрытие, которое составляет 0,5—6 вес. % от частиц наполнителя и представляет собой смесь хлорированного парафина, содержащего 35—70% связанного хлора, и канифоли, жирных к-т или эфиров жирных к-т, имеющих число омыления 150—200. Б. К.

63244 П. Продукт взаимодействия диалкилкарбоната и алканоламина. Хомейер, Джонс (Alkanol amine-dialkyl carbonate product. Homeyer August H., Jones David M.) [Mallinckrodt Chemical Works]. Канад. пат. 507210, 9.11.54

Поликонденсационная смола в виде вязкого масла, образующая по охлаждении аморфное твердое в-во без определенной т-ры затвердевания, получается нагреванием диалкилкарбоната (I) с трифункциональным алканоламином (II) ф-лы $H_{3-n}NX_n$, где n — число, причем $2 \leqslant n \leqslant 3$, а X — низшая алкилольная группа, содержащая $\geqslant 2$ атомов С и группу ОН, связанную с первичным или вторичным атомом С, находящемся не в α-положении к атому N; при этом I содержит низшие алкильные группы; образующийся спирт и избыток I удаляют из реакционной смеси. При длительном нагревании I с трифункциональным II (триэтаноламином) получают гелеобразный продукт. Для получения губчатого клейкого каучукоподобного поликонденсата нагревают смесь I с триизопропаноламином до образования геля, который продолжают нагревать для удаления летучих, с образованием губчатой массы. М. А.

63245 П. Способ и устройство для выдувания бесшовных сферических пустотелых изделий из пластических масс. Лоренц (Verfahren und Vorrichtung zum Blasen von nahtlosen, flaschenförmigen Hohlkörpern aus Kunststoff. Lorenz Friedrich). Пат. ФРГ 878105, 20.06.55 [Kunststoffe, 1955, 45, №10, 471 (нем.)]

Сущность предлагаемого способа состоит в том, что пластич масса выдавливается из камеры через кольцевое пространство между стенками отверстия в камере и стержнем, введенным в отверстие. При этом стержень и камера перемещаются в противоположных направлениях. Стержень имеет внутри высверленный канал для дутья и проходит через направляющую втулку, закрепленную в плите. Выдавленная пластмасса попадает в пространство между камерой, плитой и стержнем и удерживается там благодаря резьбе или накатке на внутренней поверхности кольцевой выемки в плите. Затем втулка и плита, а также камера и стержень раздвигаются в разные стороны, причем одновременно пластмасса выдавливается из камеры и через канал стержня вдувается воздух. Образующееся пустотелое изделие в течение процесса поддерживается в кольцевой выемке и у выхода из камеры, что значительно снижает возможность появления несимметричности изделия. Кроме того, изделие во время дутья может растягиваться и в продольном направлении. Если во время процесса сильно охлаждать стержень, то тонкий слой, находившийся в непосредственном соприкосновении со стержнем при дальнейшем растягивании после охлаждения, образует рисунок в виде мереи. При нагревании стержня выше т-ры перерабатываемой пластмассы получается гладкая и блестящая внутренняя поверхность изделия. При охлаждении поверхности образующегося изделия в отдельных местах путем опрыскивания каплями охлаждающей жидкости можно получить рисунок в виде мелких выступов или полосок. М. А.

63246 П. Способ склейки параллельных слоев. Манн, Расселл (Split pole parallel bonding process. Mann Julius W., Russell George F.). Пат. США 2678897, 18.05.54

Способ склейки сравнительно большой ширины и вертикально расположенных поверхностей из диэлектрика состоит в том, что ВЧ-поле с помощью чередующихся по полярности электродов устанавливают так, что силовые линии проходят параллельно плоскости склейки, а электроды располагаются сопряженно вдоль по верхней и нижней кромкам. В результате быстрого отверждения по всем кромкам образуется барьер из отвержденного клея. Дальнейшее отверждение клея, расположенного на внутренних частях плоскости склейки, происходит на холоду, причем детали удерживаются за счет склейки, отвержденной по кромкам. Б. К.

63247 П. Листы для плоской печати и способ их получения. Вортен (Flachdruckfolie und Verfahren zu ihrer Herstellung. Worthen Stephen Vail) [S. D. Warren Co.]. Пат. ФРГ 882998, 13.07.53 [Chem. Zbl, 1955, 126, № 3, 720 (нем.)]

На водостойкую бумагу в качестве грунта наносится смесь, состоящая из пигмента, казеина в водн. р-ре NH_3 и диметилолмочевины в качестве отверждаемого в-ва. После ее высыхания наносится еще смесь из альгината Na, воды и бутанола. Поверхность затем покрывается водн. р-ром стойкой в воде соли или аммиачно-комплексного соединения 2-валентного металла в таком кол-ве, чтобы соединение металла было в бóльшем кол-ве, чем может реагировать с грунтом. Такой р-р содержит ацетаты Zn, Cu, Cd, Ni или Co, воду и бутанол. Покрытая и высушенная таким образом поверхность затем протирается вращающимися щетками. М. А.

63248 П. Способ получения изделий из прозрачных синтетических смол и изделия, получаемые этим способом. Кветон (Procédé de fabrication d'objets en matiéres synthétique en particulier en matières synthétiques transparentes, et objets obtenus par ce procédé. Kveton R.). Франц. пат. 1030738, 15.06.53 [Kunststoffe, 1955, 45, № 11, 530, (нем.)]

Для получения изделий из синтетич. смол с отделкой в виде геометрич. рисунков, надписей и т. п., не отслаивающейся в процессе эксплуатации, основа отделки изготавливается из материала, прочно связывающегося с материалом изделия. Напр., для получения цветных пуговиц сначала прессуют основную часть, на которую напрессовывают пластинку с набивной отделкой, напр. из целлюлозы, после чего покры-

вают предварительно приготовленной пластинкой с возможной перфорацией и все вместе спрессовывают. Для основы отделки выбирают такой материал, который при применении давления пропитывается синтетич. смолой, так что получается однородное изделие, не раскалывающееся в плоскости соединения. В качестве такого материала применяют гидратцеллюлозу или ее производные, пропитанные продуктами конденсации мочевины или меламина. М. А.

63249 П. Способ автоматического и непрерывного получения упрочненных бесконечных трубок из смол на основе полиэфиров или других термопластичных смол, полимеризующихся при низком давлении, и трубки, полученные этим способом. Флейри (Procédé de fabrication automatique et continue de tubes stratifiés de longueur indéfinie en résines á base de polyesters ou autres résines thermo-durcissables et polymérisables â basse pression et tubes fabriqués sulvant ce procédé. Fleury M.). Франц. пат. 1038418, 28.09.53 [Kunststoffe, 1955, 45, № 11, 530 (нем.)]

Вокруг пустотелого металлич. дорна, заполняемого через трубопровод синтетич. смолой, вращается несколько бобин с пряжей, с помощью которых на дорн наносится обкладка из шерстяного, стеклянного, асбестового, полиамидного волокна или металлич. проволока. Оплетка перемещается вдоль по дорну с помощью прижимных валков и попадает в пропиточную камеру. Сжатый воздух, подаваемый у входа и выхода герметизированной пропиточной камеры, уплотняет и прижимает оплетку к дорну. В пропиточной камере дорн снабжен отверстиями, через которые синтетич. смола вытекает наружу и пропитывает оплетку. Здесь же наносится усиливающий слой. Далее, пропитанное изделие попадает в нагревательную камеру, которая служит для полимеризации смолы. М. А.

63250 П. Коврики для полов из пластика. Шни (Plastic floor coverings. Schnee Robert Francis) Пат. США 2680698, 8.06.54

Коврики для полов из пластика имеют множество чередующихся по краю выступов (кулачков) и выемок, сопрягающихся соответственно с выемками и выступами другого коврика. Нижняя поверхность выступов имеет углубления, что придает коврику дополнительную эластичность, приближающуюся к эластичности гофрированной центральной части коврика. Стык выступов и выемок имеет плоскую поверхность. Б. К.

63251 П. Способ получения клеенки. Боллингер, Эринг (Verfahren zur Herstellung von Wachstuch und Ledertuch. Bollinger Justus, Ehring Heinz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932062, 22.09.55

Способ получения клеенки из ткани, пропитанной нитролаком с пластификатором и пигментом, отличается тем, что в качестве пластификаторов применяют смеси эфиров многоатомных спиртов и одноосновных карбоновых к-т, содержащих 5—14 атомов С. 24 вес. ч. средневязкой нитроцеллюлозы растворяют в смеси из 45 вес. ч. метилацетата и 7 вес. ч. спирта. К р-ру добавляют 24 вес. ч. пигментной пасты, состоящей из 7 вес. ч. красной окиси железа, 12 вес. ч. триэфира из гексантриола и смеси карбоновых к-т, содержащих 9—14 атомов С, и 5 вес. ч. триэфира триметилолэтана и смеси карбоновых к-т, содержащих 5—8 атомов С. Продукт применяют в качестве грунтовочного лака при произ-ве клеенки. Н. А.

63252 П. Эластичный волокнистый материал для обивки. Мерриман (Bonded resilient fibrous material suitable for upholstery. Merriman P.) [Xetal Products Ltd]. Англ. пат. 706413, 31.03.54 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 11, A 765 (англ.)]

Волокна (напр., конский волос) обрабатывают склеивающими в-вами, не содержащими воду и летучие р-рители, напр., дисперсией поливинилхлорида в пластификаторе сложноэфирного типа. Обработанные волокна нагревают в форме для закрепления связующего и соединения волокон между собой. П. Ч.

63253 П. Печатная матрица из гидролизованной ацетилцеллюлозы. Стейл, Эймеринг (Hydrolyzed cellulose acetate printing plate. Staehle Henry C., Amering Charles F.) [Canadian Kodak Co., Ltd.]. Канад. пат. 508759, 4.01.55

Способ изготовления фотолитографских печатных матриц состоит в том, что на пластину из полностью этерифицированной к-той целлюлозы (в частности, из ацетилцеллюлозы) наносят светочувствительный слой из обработанного бихроматом гидрофильного коллоида (желатины), содержащего водн. колл. дисперсию нерастворимой в воде мягкой акрилатной смолы (полиэтилакрилата), экспонируют под позитивным изображением и обрабатывают сначала горячей водой с целью набухания коллоида в экспонированных частях слоя и удаления коллоида с неэкспонированных частей (без одновременного удаления смолы) и потом гидролизующим р-ром (спирт. р-р NaOH) для гидролиза эфира целлюлозы под экспонированными частями колл. слоя, после чего удаляют с пластины весь колл. слой и смолу. Я. К.

63254 П. Способ получения эластичного высокопористого изоляционного материала. Ленц, Шейерман (Verfahren zur Herstellung elastischer hochporöser Isolierstoffe. Lenz Johann, Scheuermann Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 878557, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10113 (нем.)]

При получении пористых материалов из аминопластов для снижения хрупкости в состав композиций вводят полимеры, которые содержат атомы N, связанные хотя бы с одним реакционноспособным атомом H, или аммонийные соли карбоксилсодержащих высокополимеров, или же смешанные соли карбоксилсодержащих полимеров и щел. металлов, аммония и аминов. Смесь (в ч.) 84 дибутилнафталинсульфокислого Na, 56 водн. (75%-ной) H_3PO_4, 2000 5%-ного водн. р-ра щавелевой к-ты и 2250 воды вспенивают при перемешивании и добавляют 12 000 смеси, содержащей 10 000 32%-ного водн. р-ра продукта конденсации мочевины и CH_2O и 2000 5%-ного водн. р-ра сополимера 75% метилакрилата и 25% акрилонитрила, предварительно омыленного в присутствии NH_3. Полученную пену заливают в формы и высушивают при 35—40°. Е. М.

63255 П. Способ получения искусственных губок из вискозы. Крек, Тёниссен (Verfahren zur Herstellung künstlicher Schwämme aus Viscose. Kreek Petrus Johannes, Teunissen Pieter Hendrik) (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 935934, 1.12.55

Для усиления вискозного волокна при изготовлении губок применяют лубяные (напр., чесанные волокна льна или конопли) волокна, хотя бы частично освобожденные от пектиновых в-в путем хим. очистки с помощью продолжительного нагревания волокна с разб. щелочами (при 120°, без доступа возуха, с потерей веса волокон после промывки и сушки 20—35%). Волокна смешивают преимущественно в сухом состоянии с вискозным р-ром и порообразующими компонентами. Из этой смеси после ее коагуляции получают губки. Чесаный лен в виде жгутов разрезают на куски длиной 2 *см* и волокна помещают в котел, наполненный 1%-ным р-ром NaOH (соотношение жидкость: лен равно 10 : 1). Массу кипятят под давлением (3 часа 120°), тщательно промывают, фильтруют и сушат. Сухое волокно три раза пропускают через тре-

пальный волчок. 3,4 *кг* этого волокна вдувают сжатым воздухом в смесь р-ра вискозы с солью (100 *кг* вискозы с содержанием целлюлозы 8,2% и 520 *кг* гранулированной глауберовой соли). Полученную смесь помещают в формы, разлагают, губчатую массу очищают промывкой, разрезают на требуемый размер и сушат. Губки отличаются хорошей прочностью, хорошо смачиваются и поглощают воду. М. А.

63256 П. Анионообменные материалы и изделия, изготовленные из них (Anion exchange material and shaped articles made therefrom) [The State of the Netherlands]. Австрал. пат. 163879, 21.07.55. Доп. к австрал. пат. 158280

Способ изготовления изделий из анионообменных смол отличается тем, что смесь, используемая для получения смолы, формуется каким-либо способом до окончания желатинизации, после чего процесс желатинизации завершается так, что конечный продукт представляет собой изделия желаемой формы. Применяемые анионообменные смолы имеют сильные основные свойства, нерастворимы в воде, щелочи или к-тах и содержат четвертичные сульфониевые группы. Эти смолы получают введением сульфониевых групп в высокомолекулярную смолу или полимеризацией (поликонденсацией) низкомолекулярных органич. четвертичных сульфониевых соединений (РЖХим, 1956, 2329). Б. К.

63257 П. Способ получения нерастворимых в воде смол при конденсации эпихлоргидрина и аммиака. Крумбейн (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen harzartigen Kondensationsprodukten durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Ammoniak. Krumbein Edgar) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5321, 24.09.54

Способ отличается тем, что спирт. р-р компонентов без добавки воды нагревают в закрытом реакторе до образования нерастворимых в воде продуктов конденсации, которые затем обрабатывают щелочью, промывают водой и высушивают. Эти смолы представляют собой высокомолекулярные вторичные амины и способны сорбировать соли тяжелых металлов и особенно кислотные красители даже из сильно разб. р-ров; отработанные смолы можно регенерировать разб. к-тами и щелочами. Их можно также применять для поглощения кислых газов и H_2S (емкость 10% H_2S от веса смолы). 9,3 *г* эпихлоргидрина и 12%-ный р-р NH_3 в метаноле нагревают в запаянной трубке 1 час при 110°; пористый продукт конденсации промывают метанолом и водой до полного удаления NH_4Cl, выдерживают несколько часов в среде 2 н. NaOH и тщательно промывают водой (до отрицательной р-ции на Cl); выход очищ. смолы 8—8,5 *г*; она нерастворима в обычных органич. р-рителях и при т-ре >140° медленно разлагается. Л. П.

63258 П. Прочное, выдерживающее механическую нагрузку крепление строительных элементов в деревянных конструкциях (Securing mechanically stressed constructional members to wooden supports) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 690267, 15.04.53

Отверстия для болтов в деревянных конструкциях заполняют продуктом конденсации диуретана и формальдегида и, до отвердевания полимера, в отверстия вставляют болты или другие элементы крепления. Диуретан получают при нагревании эквивалентных кол-в первичного двухатомного спирта и мочевины. Для этой цели используют 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, диэтиленгликоль, высшие полиэтиленгликоли, диоксидибутиловый эфир, диоксидиэтилсульфид, а также 1,3- или 2,3-бутиленгликоль. Можно также использовать малые кол-ва высших многоатомных спиртов (глицерина, триметилолпропана, эритрита или гексантриола) или смеси этих соединений. Красители, смоляные масла, консервирующие агенты сочетаются с продуктом конденсации. Метод крепления используют применительно к железнодорожным шпалам из березовой древесины. М. Б.

63259 П. Клеевые композиции (Adhesive cement compositions) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Австрал. пат. 162974, 9.06.55

Доп. к австрал. пат 136462. Патентуется композиция, стойкая к желатинизации в р-ре при длительном хранении и образующая при нанесении на гладкую непроницаемую металлич. поверхность, после удаления р-рителя и действия т-ры ~20°, высокопрочную пленку с хорошей адгезией. Композицию получают растворением в летучем органич. р-рителе смеси из полихлоропрена и твердой маслорастворимой термореактивной смолы, являющейся продуктом конденсации алифатич. насыщ. альдегида с фенолом, замещ. в пара-положении группой C_8H_{17} или C_6H_5, и взятой в кол-ве >50%, но ≤200% от веса полихлоропрена. Я. К.

63260 П. Фенольный клей с водорастворимым белковым разбавителем. Филлипс (Water-soluble protein extended phenolic adhesive. Phillips Dorothea S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508976, 11.01.55

Клей представляет водн.-щел. дисперсию фенолформальдегидной смолы (с вязкостью 40%-ной водн. дисперсии 400—3000 *спуаз*), содержащую 10—80% (от общего веса сухого остатка) казеина или обезжиренного соевого белка при общем содержании белка и смолы в клеевой смеси <30%. Клей получают смешением 2—8%-ного р-ра щел. фенолформальдегидной смолы указанной вязкости с казеином или обезжиренным соевым белком с последующим разбавлением смеси водн. р-ром той же фенолформальдегидной смолы такой конц-ии, чтобы получить пригодную для нанесения композицию, отвечающую по содержанию смолы и белка вышеуказанным условиям. Я. К.

63261 П. Вспомогательные материалы для работы с пескоструйным аппаратом (Backing members for machine sanding apparatus) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Англ. пат. 696379, 26.08.53

Способ повышения водостойкости волокон ткани состоит в том, что ткань пропитывают эмульсией поливинилацетата, содержащей эфир малеиновой к-ты, полученный нагреванием смеси (в ч.): 3300 воды, 37 поливинилового спирта, 15 $NaHCO_3$ и 30 лаурилсульфата Na до 57—60° с последующим последовательным добавлением к реакционной смеси 1953 ч. мономерного винилацетата и 18 ч. $(NH_4)_2S_2O_8$; смесь выдерживают в течение 30 мин. при 59—60°, добавляют (небольшими частями) 446 ч. ди-2-этилбутилмалеината, выдерживают еще 30 мин. при 59—60° и повышают т-ру до 85° для окончательного завершения р-ции. Патентуются также: клей на основе модифицированной маслом алкидной смолы, получаемый нагреванием смеси (в ч.): 600 дегидратированного касторового масла, 1060 свободных жирных к-т льняного масла, 595 глицерина и 1130 фталевого ангидрида до ~232° с последующим охлаждением ее через 2—3 часа до ~204° и добавлением 550 ч. ксилола; в смесь могут быть введены и другие высыхающие масла — ойтиковое, тунговое, перилловое или соевое; клей на основе модифицированной маслом фенолформальдегидной смолы, получаемой нагреванием в течение 40—50 мин. при ~232° смеси 270 ч. тунгового масла и 90 ч. маслорастворимой фенолформальдегидной смолы, с последующим охлаждением смеси до ~204° и разбавлением 110 ч. ксилола и 110 ч. уайт-спирита. Я. К.

63262 П. Способ получения неслоистого электроизоляционного материала (Verfahren zur Herstellung eines schichtenfreien elektrischen Jsolierstoffes) [Wilhelm Ruppert]. Пат. ФРГ 908066, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9407 (нем.)]

Полотнища или листы из волокнистого материала (бумаги), покрытые с одной или обеих сторон фенольной или мочевиноальдегидной смолой разделяются на волокна в присутствии воды. Из образовавшейся массы вновь получают листы, или детали, которые после полного удаления воды прессуют под давлением и при нагревании. В массу можно вводить в качестве наполнителя древесную муку или текстильные волокна. Полученные детали обладают равномерной во всех направлениях электрич. прочностью и повышенной водостойкостью. Н. С.

63263 П. Химический реактор. Манн, Шнейдер (Chemical reactor. Mann Matthew D., Schneider Helmuth G.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2709642, 31.05.55

Патентуется аппарат для проведения низкотемпературной полимеризации ненасыщ. соединений, который представляет собой цилиндрич. стальную трубу, закрытую снизу поршнем и наклонно вмонтированную в боковую стенку вертикально расположенного приемника так, что угол между осями реактора и приемника составляет 15—60°. Приемник заполнен водой, маслом или другой жидкостью для дезактивирования катализатора или удаления непрореагировавших продуктов. Верхняя открытая часть реактора служит для выгрузки полимеризованной массы в приемник путем перемещения днища — поршня. Реактор может быть отделен от приемника либо при помощи поршневого затвора (подобно днищу), либо с помощью скользящей заслонки. Загрузку материалов производят при опущенном вниз поршневом днище с помощью штуцеров, расположенных на стенках реактора. К приемнику может быть подсоединено несколько реакторов. Преимуществом описанной конструкции является отсутствие передавливания или перекачки полимеров по трубам, вследствие чего происходят меньшие потери сырья. При этом стенки реактора не загрязняются, так как поршневое днище через равные промежутки времени снимает осадок со стенок реактора. В. Р.

63264 П. Машина для литья под давлением. Морин, Маринский (Spritzgussmaschine. Morin Louis Huntington, Marinsky Davis) [Plasco Ltd]. Пат. ФРГ 922076, 3.01.55 [Kunststoffe, 1955, 45, № 8, 349 (нем.)]

Машина для литья под давлением застежек-молний на несущей ленте позволяет получить заданный порядок чередования в застежке участков из термопластов различного цвета. Машина имеет две загрузочные воронки, в корпусе которых находятся две отдельные камеры с задвижками, способными перекрывать выходные отверстия камер. Задвижки имеют отверстия для подачи определенных кол-в различных термопластов в отделенные друг от друга цилиндры машины для литья под давлением. Поршень цилиндра соединен с соответствующей задвижкой для регулирования подачи материала. При движении поршня материал из цилиндра выдавливается в соответствующую пустотелую форму. Блок, в котором смонтированы цилиндры, с одной стороны имеет вилкообразное удлинение, несущее ролик, катящийся по кулачковому диску, закрепленному на валу. С другой стороны с блоком соединен стержень, скользящий в подшипнике; вокруг стержня между подшипником и блоком находится пружина, удерживающая ролик в соприкосновении с кулачковым диском, управляющим движением блока и перемещающим загрузочное отверстие цилиндра под различные воронки. Форма поверхности кулачка позволяет производить за один цикл несколько отливок. М. А.

63265 П. Установка для производства изделий из пластмасс с помощью червячного пресса. Сабин (Dispositif pour la fabrication sur machine à extrusion, d'un élément en matière plastique. Sabine M.) [Lignes Télégraphiques et Téléphoniques]. Швейц. пат. 293510, 16.12.53 [Kunststoffe, 1955, **45**, № 4, 157 (нем.)]

Патентуется установка для изготовления из пластмассы изделий произвольной длины, которые имеют постоянный профиль и периодически повторяющиеся по длине изделия части (выступы и т. п.) Червячный пресс подает разогретую пластмассу в мундштук, облегающий часть боковой поверхности вращающейся шайбы. Облегающая часть мундштука имеет канавку, сечение которой соответствует полукруглой части формуемой ленты. По боковой поверхности шайбы имеются вырезы, которые являются матрицами для ребристых частей ленты и которые отделены друг от друга выступами. Последние заходят в канавку мундштука, оставляя промежуток, соответствующий толщине полукруглой части изделия. А. М.

См. также: 61700, 61701, 61706, 61711, 61714, 61719, 61720, 61731, 61755, 61756, 61761—61769, 61771, 61772, 61899, 61900, 61913, 62727, 62752, 62774, 62809, 62923, 63272, 63392, 63420, 64030—64032

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

63266. Лаки и краски. Тоёда (塗料．豊田三郎)，プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 1, 95—99 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 63091.

63267. Дезодорация газов, выделяющихся из сушильных красочных печей. Морель (La désodorisation des gaz provenant des étuves de séchange de peinture. Morel R.), Peintures. pigments, vernis, 1955, **31**, № 11, 1012—1013 (франц.)

При нагревании некоторые составные части красок выделяют пары или летучие в-ва неприятного запаха, раздражающие слизистые оболочки носа и особенно глаз. Проведены опыты по обработке таких паров при помощи процесса оксикатализа; установлено, что это обеспечивает дезодорацию газов и удаление токсичных паров. Для оксикатализа применяют «оксикат» (L'oxycat) — керамич. бруски, перекрытые тонкой (7—10 *мм*) пленкой, содержащей смесь Al_2O_3 и Pt. Керамич. оксикат очень стабилен, имеет большую механич. стойкость к удару и очень небольшой коэфф. расширения. Каталитич. р-ция протекает на поверхности брусков. оксиката; каждый брусок при размерах 7,6 × 7,8 × 14,3 *см* и весе 726 *г* имеет площадь поверхности, равную ~1290 *см*². При т-ре 260° оксикат восстанавливает горючие в-ва, содержащиеся в пропускаемых газах, с образованием нестабильной окиси. Р-ция восстановления экзотермична, она подобна обычной р-ции сожжения; по окончании р-ции катализатор возвращается в свое первоначальное состояние. Оксикат вызывает окисление CO, всех углеводородов и в-в, содержащих H, включая альдегиды, которые в конце концов превращаются в CO_2 и H_2O, способствует окислению угля и сажи. Процесс оксикатализа применен на большом автомобильном з-де вблизи Парижа, для туннельной сушилки длиной 8 *м* и объемом 43 *м*³; производительность ее увеличилась на ~10%. Промышленные установки, функционирующие в США уже несколько лет, не показывают какого-либо уменьшения активности катализатора оксиката. Б. Ш.

63268. Виды смол и лакокрасочной продукции, выпущенной в 1954 году. Хейнс, Гриффин, Дейвалл (Resin and paint production 1954 style. Haines Harry W., Jr, Griffin Don, Davalle A. J.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2010—2022 (англ.)

Представлен рост лакокрасочной пром-сти США в млн. долларов с 1939 г. по 1953 г. Описание обору-

дования и технологии лакокрасочной фирмы «De Soto», выпускающей 1500 видов материалов с использованием 427 типов различных пигментов и связующих. К. Б.

63269. **О термине «эмаль-лаки».** **Зондерланд** (Ist die Bezeichnung «Emaille-Lack» irreführend? Sonderland Max), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 12, 547—551 (нем.)

63270. **Теоретические основы и практическое значение новых антикоррозионных покрытий.** **Кюн** (Neuartige Rostschutzanstriche, theorische Grundlagen und praktische Aussichten. Kühn Martin), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 12, 552—561 (нем.)
Обзор работ и патентов. Библ. 25 назв. Б. Ш.

63271. **Калькуляция в производстве сухих красок.** **Граф** (Kalkulationsprobleme bei der Herstellung von Trockenfarben. Graf Wolfgang), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 12, 573—576 (нем.)
Приведены примерные формы калькуляции. И. Ш.

63272. **Органические покрытия.** **Фуллер** (Organic coatings. Fuller W. R.), Metal Ind., 1955, **87**, № 23, 467—468 (англ.)
Кратко обсуждаются свойства и применение в покрытиях основных типов смол: алкидных модифицированных маслом, эпоксисмол, аминосмол (мочевино- и меламиноформальдегидных), метакрилата, ацетобутиратцеллюлозы и силиконовых смол в смеси с этилцеллюлозой. Б. Ш.

63273. **О понятиях «Kunststoff» и «Kunststoffmasse» применительно к лакам.** **Грет** (Kunststoff und Kunststoffmasse als Begriffe am Erzeugnis Lack betrachtet. Greth A.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 327—329 (нем.)

63274. **Лабораторные и производственные испытания покрытий из жидкого неопрена.** **Симар** (Laboratory and plant evaluations of liquid neoprene coatings. Seymour R. B.), Corrosion, 1954, **10**, № 4, 116—121 (англ.)
Покрытие, стойкое к истиранию, брызгам и парам таких хим. реагентов, как SO_2, H_2S, Al-квасцы, $CaCl_2$, Na_3PO_4, лимонная к-та, 50%-ная H_2SO_4, NH_4OH, NaOH, KOH, спирт, 37%-ный CH_2O, получается путем нанесения по хлоркаучуковому грунту трех слоев толуольного или ксилольного р-ра неопрена (I) с сухим остатком 54%, из которых не менее 50% составляет модифицированный S I. Описаны хим. и физ. свойства I и поведение его р-ров и покрытий. К. Б.

63275. **Жаростойкие и противокоррозионные краски на основе бутилтитаната.** **Кокс, Уинтер** (Butyl titanate heat and corrosion resistant paints. Cox A. B., Winter G.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 4, 146—150 (англ.)
См. РЖХим, 1955, 36128

63276. **Зеин в защитных покрытиях для пола.** **Маэр, Стратерс** (Zein in protective floor finishes. Maher T. K., Struthers R. D.), Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 10, 33—35, 74 (англ.)

63277. **О поливинилацетатных эмульсионных красках.** **Бонди** (Aspects of polyvinyl acetate emulsion paints. Bondy C.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 9, 503—525 (англ.)
Описаны свойства и компоненты. Б. Б.

63278. **Упаковка поливинилацетатных красок.** **Липман, Логан** (Packaging of polyvinyl acetate paints. Lippman E., Logan H.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, **117**, № 22, 21—22 (англ.)
В результате проведенных исследований по определению стабильности поливинилацетатных красок (I) при хранении и состояния тары установлено, что наименьшее ржавление наблюдалось при менее интенсивном перемешивании I в процессе изготовления, что уменьшает кол-во окклюдированного воздуха, и при введении в I буферных р-ров и ингибиторов. Помимо этого, тара для I должна быть изготовлена из спец. металла, окрашена внутри химически стойкими лакокрасочными материалами, напр. эпоксидными, и покрыта лаком снаружи. К. Б.

63279. **О токсичности красок.** **Швейсхеймер** (When paints can be poisonous. Schweisheimer W.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1955, **29**, № 11, 58—60 (англ.)
Наиболее токсичными пигментами являются пигменты, содержащие Hg-соединения (напр., противообрастающие судовые краски), Pb-соединения, как, напр., $PbCO_3$, $PbSO_4$ и PbO; вредность таких красок особенно проявляется в процессе распыления их, шлифовки, сварки или газовой (электрич.) резки окрашенных ими поверхностей. Pb-крона так же токсичны. Zn-крон, применяемый в некоторых грунтовках, менее токсичен. При нагревании металлич Zn образующиеся пары ZnO могут послужить причиной болезни; растворимые Zn-соли имеют неприятный металлич. вкус и в больших дозах вызывают болезненные явления. Рассматриваются пути проникновения в организм человека соединений Pb и Hg. Большую опасность представляет радон-газ, продукт разложения радия, образующийся при работе с радиоактивными светящимися красками; опасны ацетоарсенит меди и арсенит меди, применяемые в произ-ве зеленых обойных красок, а также диэтиларсин — газообразное соединение, выделяемое As-содержащими красками. Обсуждаются общие мероприятия по технике безопасности и правила промышленной санитарии и гигиены. Б. Ш.

63280. **Неорганические пигменты.** **Хакл, Лейлор** (Inorganic pigments. Huckle W. G., Lalor E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1501—1506 (англ.)
Рассматриваются вопросы истории сравнительно быстрого развития пигмента молибдата оранжевого (I), механизма образования частиц, кристаллич. формы их, физ. свойства. I представляет собой твердый р-р свинцового крона, $PbMoO_4$ и $PbCrO_4$ (хромово-молибденово-сернокислый свинец), имеет глубокий красновато-оранжевый цвет, близкий к светлокрасному оттенку; характеризуется яркостью, высокой дисперсностью, красящей силой (превосходит оранжевый крон или красный кадмий), непрозрачностью, стабильностью и прекрасными свойствами для применения. С увеличением размера частиц пигмент приобретает более темнокрасный оттенок, красящая сила уменьшается; максим. укрывистость соответствует размеру частиц 0,3—0,4 μ. Чувствителен к сернистым парам, склонен к потемнению при нагревании, недостаточно щелочестоек. Произ-во I основано на общих способах хим. осаждения пигментов с созданием некоторых условий для получения продукта с желаемыми свойствами; рекомендуется метастабильная или 3-компонентная система с введением стабилизатора. Произ-во I следует вести при избытке растворимых солей свинца, при комнатной или более низкой т-ре и pH 2,5—4,5. Общие условия произ-ва: добавляют р-р хромата натрия, молибдата натрия и Na_2SO_4 к р-ру $Pb(NO_3)_2$ при 15—30°, энергично перемешивают до развития цвета желаемого оттенка и вводят стабилизатор (напр., квасцы); осадок фильтруют, промывают, сушат и измельчают. I широко применяют для красок, эмалей, типографских красок, покрытий с.-х. оборудования и машин, пластиков, ткани и отделки кожи. Одной из новых областей применения I является внутреннее пигментирование искусств. волокна, напр., ацетилцеллюлозы и найлона; может сочетаться с органич. красными пигментами, напр., литолевым рубиновым. Молибденовый синий

и необработанная окись молибдена пигментного значения не имеют. Кроме I, выпускаемого в кол-ве >20 оттенков, в качестве оранжевых пигментов производятся крон оранжевый (основной $PbCrO_4$), кадмий красный (CdS—CdSe, $BaSO_4$) и оранжевый динитроанилин (сочетание *о*-динитроанилина и β-нафтола). Б. Ш.

63281. **Красители, растворимые в растворителях, и их применение для поверхностных покрытий. Фишпул** (Solvent-soluble dyestuffs and their uses in the surface-coating industries. Fishpool J. K.), Paint. Technol., 1955, **19**, № 218, 371—374, 381 (англ.)

В разнообразных отраслях пром-сти используют красители, растворимые в различных р-рителях (спиртах, эфирах, кетонах, углеводородах), пластификаторах, маслах и жирных к-тах. Описаны свойства (растворимость, светопрочность и т. п.) и применение таких красителей. Б. Ш.

63282. **Влияние размера частиц каолинита и объемной концентрации пигмента на важные свойства лакокрасочных систем. Часть I. Прайс** (Effect of kaolinite particle size and PVC on important properties of various paint systems. Part I. Price W. Robert, Jr), Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 7, 27—35 (англ.)

Изучалось влияние степени измельчения каолинита (наполнителя) и объемной конц-ии пигмента на блеск, укрывистость и вязкость покрытий на основе стиролбутадиенового латекса и полуглянцевых масляно-канифольных эмалей. Установлено, что каолинит с размером частиц <2μ представляет тонкие пластины гексагональной формы, толщина которых равна примерно 0,1 их условного диаметра. Частицы с размером >2 μ представляют агломераты таких пластин, прочно связанных между собой. Вес. % частиц с размером <2μ грубо принят за показатель степени измельчения. Опыты проводились путем изменения в композиции процента содержания этих частиц. Объемные конц-ии пигмента в покрытии (35,45, 55%) менялись за счет каолинита, но не основного пигмента. Было установлено, что с увеличением содержания пластинчатых частиц блеск, укрывистость и вязкость стиролбутадиеновых покрытий постепенно возрастают и при 80% наблюдается резкий подъем. Это свидетельствует о преобладающем проявлении, при этом соотношении пластинчатых частиц и агломератов, характерных свойств пластинчатых частиц. Каолинит способен, придавать лакокрасочным системам тиксотропность, возрастающую с уменьшением размера его частиц. При определении стойкости стиролбутадиеновых покрытий к мытью почти во всех случаях частицы каолинита оставались без изменения. В опытах с масляно-канифольными эмалями также было обнаружено резкое увеличение блеска, укрывистости и вязкости при 80% содержания частиц с размером <2 μ. Получена кривая, указывающая на возможность полного диспергирования каолинита в масляно-канифольных связующих. При объемных конц-иях пигмента 45, 50 и 55% получены одинаковые значения блеска. Отмечено, что, так как конц-ия основного красящего пигмента остается постоянной, введение больших кол-в каолинита снижает стоимость покрытий. М. В.

63283. **Нефелиновый сиенит в качестве наполнителя красок. Армстронг, Крауч** (Nepheline syenite an extender pigment for paints. Armstrong W. N. B., Groutch V. K.), Canad. Process, 1955, **39**, № 11, 132, 134 (англ.)

Нефелиновый сиенит — (Na, K)$AlSiO_4$ — имеет ряд ценных свойств, позволяющих применять его в качестве наполнителя для произ-ва как масляных, так и водн. красок. Он имеет белый цвет, уд. в. 2,61, показатель преломления 1,54, яркость 94,5 (по рефлектометру Гюнтера), твердость 5,5—6 (по Моосу) маслоемкость 22—23 (по способу шпателя), pH 9, узловатую вариолитотовую структуру частиц с размером 1,3—44 μ, проходящих через сито 325 меш (средний размер частиц 2 μ). Продукт придает краскам способность хорошо, ровно наноситься кистью, применяется для матовых фасадных красок и эмалевых грунтовок, улучшая стойкость последних; для внешних покрытий бытового значения рекомендуется применять продукт в смеси с силикатом магния, в соотношении 3 или 4 : 1. Дисперсность и низкая маслоемкость способствуют быстрому диспергированию его обычными способами. Оседает немного быстрее некоторых наполнителей, но не образует твердых кусков и при размешивании быстро вновь диспергирует. Способствует стабильности красок в процессе старения при хранении. Б. Ш.

63284. **Борьба с плесенью с помощью краски нового типа. Джонсон** (Mildew problems eliminated by new type of paint. Johnson Fred D.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1954, **33**, № 1, 36, 38, 40, 46 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 20871.

63285. **Исследование болгарского таллового масла. Ранков, Попов, Чобанов** (Untersuchungen an bulgarischem Tallöl. Rankoff G., Popoff A., Tschobanoff D.), Докл. Болгар. АН, 1954 (1955), **7**, № 3, 45—48 (нем.; рез. русс.)

Болгарское сырое талловое мыло содержит в среднем 32,4% воды и 59,5% масла. Приводятся физ.-хим. показатели и состав этого масла, которое мало отличается от таллового масла других стран и особенно близко к шведскому Библ. 9 назв. И. Ш.

63286. **Перлит. Шаррен** (La perlite, roche volcanique particulière. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31** № 11, 996 (франц.)

Предлагаемая для использования в лакокрасочной пром-сти порода вулканического происхождения — перлит по своей природе близка к полевому шпату и содержит (в %): 75—85 кремнезема, 10—15 глинозема, 1—2 извести, 1,5—2,5 магнезии, 1,5—3 окиси железа, 4—6 K и 2—3 Na; уд. вес 2,2—2,4. Б. Ш.

63287. **Применение малеинатных масел. Хейльман** (Die Verwendung von Maleinatölen. Heilmann W.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 12, 564—565 (нем.)

Общие сведения о растительных маслах, обработанных малеиновым ангидридом. И. Ш.

63288. **Рыбий жир и его применение для производства красок. Марживаль** (Les huiles de poisson et leur emploi dans la préparation des peintures. Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 11, 977—979 (франц.)

На з-дах США ~10% высыхающих масел составляют рыбьи жиры (из сардины, семги, сельди и т. п.). Приведены сведения о технике экстрагирования и очистке рыбьих жиров, характеристика последних и сравнение их с высыхающими маслами: льняным, перилловым, касторовым и др. Б. Ш.

63289. **Механизм окисления высыхающего масла. Образование и разрушение пленки. Крецелиус, Кагарайс, Александер** (Drying oil oxidation mechanism. Film formation and degradation. Crecelius S. B., Kagarise R. E., Alexander A. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1643—1645 (англ.)

Опыты, проведенные с льняным и дегидратированным касторовым маслами, заключались в наблюдении изменения ИК-спектра на различных стадиях окисления масел. Измерения производили в интервале длин волн 2—15 μ. Жидкую пленку масла (содержащего 0,03% Co и 0,3% Pb) толщиной 0,02 *мм* наносили на пластину каменной соли. Данные, полученные для

обоих масел, близки между собой. Поглощение достигает максимума после 10 час. сушки и остается без существенных перемен в течение остальных 190 час. Полоса поглощения появляется и быстро усиливается около 2,93 μ. Изучалось также действие УФ-лучей на высохшие при $\sim$20° пленки масел. Установлено, что УФ-лучи ускоряют разложение пленки в присутствии O_2. Конечные продукты разложения (вероятно, CO_2, H_2O и летучие органич. соединения) не идентифицированы. Полученные данные в большинстве случаев совпадают с прежними исследованиями и с данными хим. анализов. Б. Б.

63290. Обработка очищенного щелочью льняного масла активированной фуллеровой землей. Кинг, Хатчинсон (The treatment of alkali-refined linseed oil with activated fuller's earth. King C. W. K., Hutchinson G. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 11, 673—693 (англ.)

Обработка очищ. щелочью льняного масла (М) фуллеровой землей (ФЗ) при 105—110° в течение 5 мин. в атмосфере CO_2 приводит к снижению окраски М (определение по тинтометру в единицах желтого цвета (Y) и красного (R)) и к уменьшению его пероксидного числа. Влияние такой обработки сказывается на свойствах полученного из него полимеризованного М (в закрытом сосуде, в атмосфере CO_2, при 288°, нормальном и пониженном давлении) и алкида (жирного — 60% М). Самое светлое полимеризованное М получено при обработке очищ. М 2,5% ФЗ в первые 3—5 час. нагревания. Это низковязкое М больше всего подходит для изготовления длинно-масляного алкида. Увеличение степени отбелки М уменьшает нарастание вязкости получаемых из него алкидных смол, уменьшает степень их окраски и снижает кислотное число при данной вязкости. Увеличение пероксидного числа (обозначающего степень аутооксидации) очищ. М, получаемое выставлением на воздух в открытом сосуде на 20 дней, продувкой воздухом при 50° в течение 7 и 52 час., вызывает потемнение М. Б. Б.

63291. Ускорение высыхания и повышение прочности пленок льняного масла при помощи металлических соединений. Шленкер (Über metallverstärkte Leinölfilme. Schlenker Felix), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 1, 9—14 (нем.)

Обзор работ о механизме высыхания масел и процессах, способствующих этому (изомеризация и др.). Свойства пленок могут быть улучшены при введении в них «металлоактивных» соединений, особенно Al-алкоголята. Напр., при введении металла в льняное масло, прочность пленок увеличивается, вследствие укрепнения молекул, а с присоединением O_2, водопоглощением, изменением веса и отщеплением летучих жирных к-т — уменьшается. Практич. значение «алюминизированного» льняного масла состоит главным образом в улучшении высыхания и улучшении внешней поверхности пленок и повышении защитных свойств их против хим. и механич. влияний. Масла подобного сорта с обычными сиккативами быстрее образуют неморщинистые пленки и уже через одни сутки не дают отлипа, но эластичность пленок с увеличением содержания Al уменьшается. Библ. 31 назв. Б. Ш.

63292. Современные методы облагораживания высыхающих масел. Микуш (Moderne Verfahren zur Veredlung trocknender Öle. Mikusch J. D.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 25, 641—644 (нем.)

Скорость высыхания масла зависит часто больше от пигментов, чем от масла. Зависимость скорости высыхания от характера пигмента особенно заметна в маслах с сопряженными связями. При варке штандоля при одинаковой т-ре повышение вязкости у изомеризованного масла достигается почти в 15 раз быстрее, чем у обычного масла. Вследствие меньшего поглощения кислорода и меньшего образования продуктов распада при высыхании, пленки из масел с сопряженными связями значительно более водостойки. Краски на изомеризованном льняном масле, а также на касторовом масле, более атмосфероустойчивы, чем на льняном и тунговом маслах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 27287. И. Э.

63293. Лаковые и эмалевые покрытия горячей сушки. Харви (Lacquer, synthetec enamel coatings and stoving finishes. Harvey A. A. B.), Industr. Finish. (London), 1955, **9**, № 87, 84, 86, 88 (англ.)

Рассматриваются общие вопросы окраски и сушки во взаимосвязи с материалом, размером, видом и весом окрашиваемых объектов, качеством и стоимостью покрытий. Б. Ш.

63294. Техника лакокрасочных покрытий. Об испытании в ГДР лаков горячей пульверизации и качественных и экономических преимуществах этого метода. Часть II. Клозе (Aus der Anstrichtechnik. Die Durchbruchsversuche des Warmspritzens in der Deutschen Demokratischen Republik und über die qualitativen und wirtschaftlichen Vorteile dieses Verfahrens. II Teil. Klose R.), Fertigungs Technik, 1954, **4**, № 5, 223—227 (нем.)

Преимущества нанесения красок способом горячего распыления перед холодным: экономия сырья, времени, труда при лучшем качестве. Часть I см. РЖХим, 1955, 53756. Л. Ф.

63295. Вентиляционные установки в окрасочных цехах. Мюрман (Lufttechnische Anlagen für Farbspritzereien und Lackierereien. Mürmann H.), Industrie-Rundschau, 1954, **9**, № 7, 17—23 (нем.)

Даны схемы и примерные расчеты вентиляционных устройств для различных распылительных камер, начиная от небольших кабин для окраски мелких изделий и кончая крупногабаритными тоннельными и тупиковыми камерами для окраски автомобилей, вагонов и с.-х. машин. Камера имеет вытяжную вентиляцию для удаления красочного тумана, приточную вентиляцию, предусматривающую подачу свежего, подогретого и очищ. от пыли воздуха, а также различные фильтры для очистки тумана от частиц краски. Во избежание засасывания в камеры некондиционированного воздуха, отмечается необходимость создания в них избыточного давления. К. Б.

63296. Маслостойкие краски. Искра Е. В., Вестн. машиностроения, 1956, № 1, 71—75

Проведены испытания по подбору лакокрасочных материалов для покрытий масляных полостей турбомеханизмов. Приведены результаты испытания покрытий в статич. условиях при т-ре 20—70° и в динамич. условиях при т-ре 80±5°. Лучшие образцы испытывали на керосиноустойчивость. Рекомендуются для покрытий холодной сушки краски ЭКА-15 и «Бутфен-15», лак 15Б; для горячей сушки — грунтовка 138, глифталевая эмаль 1425 и лак «Метальвин». Из ранее разработанных покрытий можно применять бакелитовый лак СВТ-1 или АБЛ-20, эмаль А-14 и А-15 ф. Б. Ш.

63297. Синтетические грунты и эмали. Роджерс (Synthetic groundcoats and enamels. Rodgers C.), Motor Body, 1955, **116**, № 4, 21, 24, 26 (англ.)

Описан способ подготовки поверхности и окраски синтетич. эмалями. По первому грунтовочному слою наносится слой покрытия, состоящий из равных кол-в грунтовочного материала и эмали, введение которой повышает текучесть и способствует связыванию нижнего грунтовочного слоя. Рекомендовано двухслойное нанесение эмалевых покрытий. М. В.

63298. Влияние предварительной обработки поверхностей промывными растворами хромовой и смеси хромовой и фосфорной кислот на стойкость красочных

покрытий. Досс (The effect of chromic and chromic-phosphoric acid rinse solutions on the durability of paint coatings. Doss Jodie), Organ. Finish., 1955, **16**, № 6, 7—13 (англ.)

Стальные панели, обезжиренные парами трихлорэтилена, электролитически очищенные в щел. ванне, промытые, высушенные, фосфатированные, вновь промытые и высушенные продувкой воздуха, промывали р-рами различной конц-ии хромовой, смеси хромовой и фосфорной и фосфорной к-т для определения влияния последних на стойкость наносимых после этого красочных покрытий. Панели были разделены на 3 группы, каждая из которых была окрашена распылением тремя типами эмалевых и лаковых красок. Промывные р-ры, содержавшие (в объеме 450 *л*) 849 *г* CrO_3 или 452,8 *г* CrO_3 + 452,8 *г* H_3PO_4 (по сравнению с р-рами, содержавшими 212,3 *г* CrO_3 или 113,2 *г* CrO_3 + 113,2 *г* H_3PO_4), способствовали лучшей коррозийной стойкости панелей в условиях солевого обрызгивания, и панели почти не показывали пузырения после погружения в воду. Панели, промытые в р-рах при комнатной т-ре, противостояли коррозии и пузырению так же хорошо, как и панели, промытые при т-ре 74°, за исключением панелей, промытых одной H_3PO_4 (р-р 905,6 *г* H_3PO_4 в 450 *л*), которые показывали лучшую коррозионную стойкость при погружении в воду после подобной промывки при комнатной т-ре; при солевом обрызгивании они сильнее корродировали. Установлено, что более конц. хромово- или хромово-фосфорнокислые промывные р-ры показывают лучшие результаты при противокоррозийной защите. Б. Ш.

63299. К проекту норм DIN 55910 на малярные краски и пигменты. Способ анализа литопона. Беккер (Erläuterungen zu DIN 55910 Anstrichstoffe, Pigmente, Lithopone, Analysen-Verfahren (Entwurf August 1954). Becker E. A.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 10, 456 (нем.)

Предложен для обсуждения и внесения поправок и изменений проект норм (технич. условий) 1954 г. по анализу литопона — определению составных частей: ZnS, $BaSO_4$, а также ZnO; в качестве индикатора при определении ZnS и ZnO применен дифениламин. По мнению автора, способ улучшен на основе длительного испытания, несложен, очень точен и надежен. См. РЖХим, 1956, 2354, 30803. Б. Ш.

63300. Радиоактивные изотопы как индикаторы.— (Radioisotopes as tracers.—), Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 11, 55—60 (англ.)

Описано применение в технологии поверхностных покрытий и в некоторых других отраслях пром-сти радиоактивных изотопов в качестве индикаторов. Б. Ш.

63301. Упрощенный метод анализа алкидных смол. Давидсон (A simplified method for the analysis of alkyd resins. Davidsohn A.), Paint Technol., 1955, **19**, № 216, 301 (англ.)

Содержание жирных к-т и канифоли определяют омылением пробы алкидной смолы 0,5 н. спирт. р-ром K_2CO_3, затем экстрагированием петр. эф. р-ра, подкисленного (без избытка) 5—10% HCl к-той. При высоком содержании в смоле окисленных или касторового масел, после омыления смолы следует удалить спирт на водяной бане, а водн. р-р слегка подкислить HCl и экстрагировать алифатич. гидроксикислоты и бензойную к-ту эфиром. Содержание фталевого ангидрида (ФА) определяют расчетом, исходя из числа омыления (a) алкида, процентного содержания жирных к-т (C) и кислотного числа (в) последних. Процент ФА = $= [(a - b \cdot c/100) \cdot 100]/757$, где 757 — кислотное число ФА. При наличии в алкиде других двухосновных к-т, напр. малеиновой, их содержание выражено в пересчете на ФА. Б. Б.

63302. Разложение и определение пентаэритрита в алкидных смолах. Млезива (Zersetzung und Bestimmung von Pentaerythrit in Alkydharzen. Mleziva J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 691—693 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Содержание пентаэритрита (I) в алкидных смолах всегда меньше вычисленного, хотя примененный метод анализа (превращение I, после разложения смолы, действием бензальдегида в нерастворимые кристаллы дибензальпентаэритрита) дает почти колич. результаты. Получающуюся разницу автор объясняет термическим разложением I с образованием H_2O, CH_2O, CH_3OH, метакрилальдегида и моноформаля I, выделенного из остатка от термической деструкции I при 200—255°; т. пл. моноформаля I 56,6°, гидролизом с HCl он превращается в I и CH_2O. Л. П.

63303. Статистическая оценка запаха матовых фасадных красок. Прейн (Statistical evaluation of odor levels in flat wall paints. Prane Joseph W.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 9, 22, 24 (англ.)

Характеристика типа, степени и постоянства запаха красок и покрытий представляет практич. интерес. Запах может исходить как от «сырой» (жидкой) краски, так и от сухой пленки на окрашенной поверхности. В последнем случае запах сложен, он появляется как от летучих разбавителей, так и от разложения связующего. Испытаны органолептически 3 сорта жидких («сырых») матовых фасадных алкидных красок при сравнении их с тремя лабор. образцами тех же красок, но не имевших запаха. Образцы оценивали по 6-бальной системе, испытания повторяли и результаты анализировали статистич. методом. Определение и оценку запаха сухих накрасок производили подобным же образом, но после различного времени сушки. Результаты показали, что статистич. метод не дает точных, исчерпывающих данных, но применим для общей оценки запаха красок. Б. Ш.

63304. Возникновение напряжений при формировании лаковых пленок. Каргин В. А., Соголова Т. И., Карякина М. И., Хим. пром-сть, 1955, № 7, 8—13

Исследованы напряжения в различных лакокрасочных покрытиях при т-рах 20—180°, возникающие в процессе пленкообразования. В начальный момент сушки, когда пленка еще находится в вязко-текучем состоянии, ощутимые напряжения в пленках не возникают; они заметно увеличиваются после улетучивания значительной части р-рителя, и максим. напряжение возникает в период охлаждения до комнатной т-ры, что обусловливается различными коэфф. линейного расширения пленки и подложки. Напряжения образуются при нанесении лака на твердую, недеформирующуюся подложку вследствие уменьшения объема пленки при испарении р-рителей или протекании хим. р-ций, а также при высоких т-рах пленкообразования при различных коэфф. линейного расширения пленки и подложки. Разработан метод оценки напряжений по радиусу кривизны металлич. подложки. Б. Ш.

63305. Изучение старения красок. Тарбурик (Étude sur le vieillissement des peintures. Tarbouriech A.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1955, **8**, № 96, 1353—1374 (франц.; рез. англ.)

Сообщение о результатах испытания старения красок в различных климатич. лабор. условиях. Приведены фото и кривые, иллюстрирующие результаты испытаний старения покрытий в агрессивных условиях. Б. Ш.

63306. Испытание антикоррозионных свойств лаковых покрытий. Львовский, Свобода (Zkoušení ochranných vlastností nátěrových systemů.

Lvovský C., Svoboda M.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 9, 391—392 (чеш.)

Оценка (в том числе и сравнительная) антикоррозионных свойств лаковых покрытий на основании данных лабор. испытаний нередко оказывается ошибочной, и покрытия, давшие худший результат при лабор. испытаниях, в эксплуатационных условиях оказываются более устойчивыми. Предложено изменить методику лабор. испытаний с тем, чтобы приблизиться к практич. условиям, напр. при испытании лаков, предназначенных для покрытия аппаратуры на з-дах соляной к-ты, накраски следует подвергнуть действию HCl-газа еще в процессе высыхания. Л. П.

63307. Фотохимическое разрушение автомобильных лакокрасочных пленок. Сор (Photochemical degradation of automobile lacquers. Saur Roger L.), ASTM Bull., 1955, № 207, 61—65 (англ.)

Исследовали механизм разрушения (меления и уменьшения блеска) пленок автомобильных лаков в искусств. атмосферных условиях, под воздействием света, O_2 и водяных паров. Степень разрушения зависит от соотношения этих факторов и длины волны света. В процессе разрушения пленок пигмент на их поверхности подвергается все более возрастающему разрушительному влиянию атмосферных факторов. В результате, поверхность покрытия становится шероховатой, рассеивающей отраженный свет и блеск ее уменьшается. Рассматривается предполагаемый механизм разрушения нитроцеллюлозных пленок; от воздействия света нитроцеллюлоза гидролизуется до целлюлозы, окисляется с выделением некоторых газов, и покрытие теряет блеск. Б. Ш.

63308. Способность к излучению алюминиевых красок. Хазе, Шульце (Strahlungseigenschaften von Aluminiumfarben. Hase R., Schulze Fr.), Elektrowärme-Technik, 1954, 5, № 8, 163—166 (нем.)

Приводится полученный при испытании различных Al-красок (I) ряд кривых, характеризующий зависимость коэфф. излучения (*E*) от т-ры нагрева I в пределах от 0 до 450° с учетом толщины слоя и метода нанесения покрытия (распылением, окунанием). Установлено, что величина *E* зависит не только от типа I и т-р нагрева, но и от продолжительности нагрева. Приводятся описание и схема испытательного стенда для определения *E* на основании отражательной способности и таблица с величинами *E*, полученными этим методом, после сушки I при различных т-рах. Для практич. применения I в качестве лучезащитных покрытий исходят из следующих соображений: *E* для рыночных I лежат в интервале от 0,14 до 0,6; разница в качестве отдельных I главным образом зависит от влияния связующего в-ва и старения красок; при т-рах свыше 300° величина *E* для I приближается к величине *E* чистого Al. Рекомендуется производить тщательный подбор *E*, в зависимости от назначения I, особенно при низких т-рах, при которых влияние связующего в-ва весьма значительно. Начало см. РЖХим, 1955, 47668. П. Ф.

63309. Блеск. Сообщение о разработке стандартного метода измерения блеска при помощи блескомера-фотовольт. Бейтс (Gloss. A report on efforts to set up standard procedure for its measurement trough employment of the Photovolt. Bates Bertram), Amer. Ink. Maker, 1954, 32, № 4, 32, 33, 69 (англ.)

63310. Негорючие составы для удаления лакокрасочных покрытий. Сравнительная активность хлорированных растворителей и обычных смывок. Беркли, Шёнхолз, Шихи (Non-flammable paint strippers. Relative efficiencies of chlorinated solvents and primary solutions. Berkeley Bernard, Schoenholz Daniel, Sheehy John P.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 9, 166—169, 213 (англ.)

Исследовалась активность хлорированных р-рителей (I) при удалении лакокрасочных покрытий (II). Целесообразность применения I вместо обычных смывок обусловливается негорючестью и меньшей токсичностью I. Проверка производилась на покрытиях эмалями на различных синтетич. смолах и маслах эмульсионными красками. При этом отмечалось время появления морщин на II. Установлено, что наиболее эффективным из I является метиленхлорид. Эффективность I падает пропорционально увеличению длины цепи и числа хлорзамещенных. Проверка бинарных смесей метиленхлорида с 5 и 40% спиртов, кетонов, эфиров показала, что введение этих добавок оказывает различное влияние на активность смывки в зависимости от природы связующего II. Так, 5% метанола или метилацетата ускоряет смывку II на соевых алкидах и смолах (фенольных воздушной сушки, стиролалкидных, мочевино, меламиноформальдегидных) и не оказывает заметного действия при смывке II на поливинилацетатных, акриловых, стиролбутадиеновых латексах и высыхающих маслах. К. Б.

63311. Машины и аппараты для лакокрасочной промышленности (на выставке 1955 г. в Ганновере). Везер (Maschinen und Apparaturen der Lackindustrie auf der Deutschen Industriemesse Hannover 1955. Waeser Bruno), Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 4, 113—119 (нем.)

Описаны новые аппараты для лакокрасочной пром-сти, представленные на выставку различными фирмами: дистилляционные колонны с насадками и футеровкой из полиэтилена; спец. смесители, отличающиеся высокой производительностью, рекомендуемые также для переработки типографских красок; вибрационные мельницы ударного и истирающего действия, высокопроизводительные (80—1200 *кг/час*), обеспечивающие тонкость перетира до 0,5 μ и рекомендуемые также для переработки материалов на нитроцеллюлозной основе; взрывобезопасные компрессоры и гидравлич. пресса; шаровые, дисковые мельницы, мешатели и прочая аппаратура для размола и перемешивания; центрифуги, пульверизационные установки, машины для наклейки этикеток, машины для фасовки туб с производительностью до 1500 шт. в час. Н. А.

63312. Технология получения типографской краски. Грущинский (Jak powstaje farba dziełowa. Gruszczynski Czesław), Poligrafika, 1954, № 6, 7—11 (польск.)

Описана технология получения черной типографской краски. Приведена характеристика исходного сырья (сажа, льняное масло, синтетич. смолы, различные добавки). Я. Ш.

63313. Техника печатания на алюминиевой фольге. Гринуэлл, Леонард (The technique of printing on aluminium foil. Greenwell Kenneth M., Leonard E. C.), Paper, Film and Foil Converter, 1954, 28, № 9, 21—25 (англ.)

Описание техники нанесения типографских красок на Al-фольгу и общие замечания по поводу их состава. К. Б.

63314. Изготовление типографских красок. Адлер (How printing ink is made. Adler Maurice), Pacif. Factory, 1954, 81, № 4, 24—25 (англ.)

Краткое описание технологии изготовления типографских красок. Общие замечания по поводу многообразия методов их нанесения и условий эксплуатации, что заставляет изготовителей применять свыше 200 пигментов, в том числе до 50 красных, различные связующие и различные рецептуры. К. Б.

63315 К. Огневое распыление стали, металлов и синтетических смол. Фриц (Flammspritzen von Stahl, Metallen und Kunststoffen. Fritz J. C., Essen, W. Girardet, 1955, 152 S., ill., 19,80 DM) (нем.)

63316 П. Способ удаления с окрашенных поверхностей лакокрасочных пленок. Гамрат (Method of removing paint, varnish, and lacquer films from surfaces. Gamrath Harry R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2704278, 15.03.55

Предложен способ удаления лакокрасочных пленок с поверхности при помощи составов, содержащих малолетучие, трудно воспламеняемые, нетоксичные алкилдиариловые эфиры фосфорной к-ты, которые содержат алкил- и алкоксиэтиловый радикалы с 1—12 атомами С, фениловый и крезиловый радикалы. Приведены физ. свойства эфиров. Новые составы не содержат воска, который, входя в старые составы, задерживал активные летучие р-рители на размягчаемой поверхности покрытий. Напр., проведено удаление лакового покрытия 15-летней давности с деревянной поверхности при помощи смеси (1 : 1) 2-этилгексилдифенил- и 2-этилгексилдикрезилфосфата; значительное размягчение наступало через несколько часов. Размягчение через ~1 час в том же случае дала смесь 60% тетрахлорэтилена и 40% этилдифенилфосфата. Испытана очистка кистей после периода насыщения их краской от 1 недели до 2 месяцев; результаты показали, что при погружении в эфир фосфорной к-ты, последний пригоден для размягчения и очистки кистей. Способ пригоден для удаления старых лакокрасочных покрытий на основе разнообразных масляных и смоляных связующих. Б. М.

63317 П. Способ получения сополимеров циклопентадиена (Perfts relatifs aux copolymères de cyclopentadiène) [Pittsburgh Plate Glass Cny]. Франц. пат. 1060875, 07.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126** № 35, 8275 (нем.)]

Сополимеры получают из циклопентадиена, ненасыщ. высыхающих или полувысыхающих масел и полимеризующихся ненасыщ. соединений (ди- и тривинилбензола, диаллиловых эфиров малеиновой, фумаровой, фталевой, янтарной, адипиновой, себациновой, итаконовой, угольной, пимелиновой к-т, соответствующих металлиловых эфиров, диаллилового эфира этилендиугольной к-ты, аллилакрилата, винилакрилата, этиленгликольди метакрилата, диметаллилового эфира, дивинилового эфира). Вместо циклопентадиена могут применяться его низшие полимеры, напр. ди- или трициклопентадиен. Циклопентадиен может быть сначала подвергнут нагреванию с полимеризующимся ненасыщ. соединением до получения сополимера, а затем уже дальше нагреваться с маслом. Пример: 492 вес. ч. льняного масла, 40 вес. ч. р-ра дивинилбензола (40%-ный р-р дивинилбензола в этилстироле) и 268 вес. ч. циклопентадиена выдерживают 2,5 часа при 277°. После разбавления и добавления сиккат.ива применяется для красок и лаков. М. А.

63318 П. Метод получения из триацетатцеллюлозы лаков, обеспечивающих усадку материала, на который наносится лак. Тиниус, Кампхенкель (Verfahren zur Herstellung von Schrumpflacken aus Cellulosetriacetat. Thinius Kurt, Kamphenkel Lore). Пат. ГДР 8371, 14.10.54

Метод получения лаков состоит в растворении триацетатцеллюлозы в смеси хлорированных углеводородов и спирта (напр., метиленхлорид: этиловый спирт = 9 : 1) с добавлением 10% от веса указанных р-рителей этиленхлоридгидрина или трихлорэтанола. К полученному р-ру добавляется разбавитель — ацетон, эфиры уксусной к-ты или смесь ацетона с эфирами или с углеводородами. Полученная из такого р-ра пленка находится под сильным натяжением и вызывает значительную усадку материала, на который нанесен р-р. Так, напр., 5 ч. триацетилцеллюлозы, полученной путем ацетилирования в гетерог. среде, растворяются в 50 ч. р-рителя, содержащего 45 ч. смеси метиленхлорида и метанола (9 : 1) и 5 ч. этиленхлоргидрина. В полученный р-р добавляют постепенно 25 ч. ацетона и 12 ч. эфира уксусной к-ты. Затем добавляют 100% (от веса триацетилцеллюлозы) эфира фталевой к-ты в качестве пластификатора, а также пигменты и красители и наносят р-р на ткань. После испарения р-рителей и образования пленки ткань дает усадку на 15—17%. З. Р.

63319 П. Битуминозный состав. Баскин (Bituminous composition. Baskin Charles M.) [Standart Oil Development Co.]. Канад. пат. 508862, 4.01.55

Метод приготовления водостойкого битуминозного покрытия, прилипающего к влажной поверхности, состоит в пропитке волокнистого материала битуминозным составом с последующим покрытием пылевидным асфальтом с высокой т-рой плавления, смешанным с пылевидной металлич. солью стеариновой к-ты или пылевидной известью со стеариновой к-той. С. Г.

63320 П. Способ получения состава для покрытия. Уолтон, Эйзенбак (Coating compositions and method of manufacture. Walton William T., Eysenbach John W.). Канад. пат. 508697, 4.01.55

Состав, разбавляемый р-рителями, пригодный для применения в качестве лаковой основы, образующей прозрачные пленки, получают взаимодействием небольшого кол-ва канифоли (включая и полимеризованную канифоль или смолы), содержащей свободные COOH-группы, имеющей кислотное число ⩾50, нелетучей при т-ре р-ции (~299—310°), с большим кол-вом полимеризованного высыхающего масла, содержащего насыщ. и неполимеризованные жирные к-ты, нелетучие при т-ре полимеризации и находящиеся частично в виде глицеридов. Реакционную смесь в течение р-ции сильно продувают инертным газом, до удаления летучих жирнокислотных в-в в кол-ве 8—30% от веса полимеризованного масла. Ненасыщ. смолистые полимеризованные в-ва образуют хорошо высыхающие прозрачные пленки, с хорошими водо- и щелочестойкостью. Б. Ш.

63321 П. Способ получения перламутрового свинцового пигмента. Торнтон (Method of manufacturing nacreous lead pigments. Thornton Joseph E.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2703747, 8.03.55

Улучшенный способ произ-ва вторичного кислого фосфата свинца, получающегося в виде пластинчатых кристаллов с характерным перламутровым блеском, заключается в том, что горячий разб. водн. р-р соли щел. металла кислого фосфата 0,3 молярной конц-ии (напр., р-р с содержанием 30—130 г/л Na_2HPO_4, нагретый до 60—100° или 75—90°) обрабатывают стехиометрически меньшим кол-вом горячего (с той же т-рой) разб. водн. р-ра 0,5 молярной конц-ии (75—275 г/л) $Pb(NO_3)_2$, подкисленного HNO_3 до pH ~1,5 (или в пределах 1—3). Продукт выделяется в виде кристаллов. Б. Ш.

63322 П. Способ получения пигментного красителя. Блументал (Dye pigment. Blumenthal Warren B.) [National Lead Co.]. Канад. пат. 509094, 11.01.55

Электрохимич. способ получения пигментного красителя состоит в проведении р-ции, при pH 3,5—6,5, основного красителя (имеющего pH ~5) в водн. р-ре с водн. гелем ZrO_2, и катафорезе последнего к аноду, с изменением обычного положит. заряда на отрицат. заряд в присутствии винной или лимонной к-т. Б. Ш.

63323 П. Фталоцианиновый пигмент в виде кислотной пасты. Бруйар (Acid pasting of phthalocyanine pigments. Brouillard Robert E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2716649, 30.08.55.

Процесс получения кислотной пасты фталоцианинового пигмента состоит в размоле (по существу, в перетире) смеси пигмента с к-тами типа H_2SO_4, $CH_2ClCOOH$, H_3PO_4, HSO_3Cl или низшими алкилсульфокислотами, в кол-ве достаточном для получения пастообразной тертой массы, которую затем погружают в воду. К-ту, конц-ии 68—100%, применяют в соотношении 2—5 ч. на 1 ч. пигмента. Б. Ш.

63324 П. Способ обработки фталоцианиновых пигментов. Бруйар, Джамбальво (Treatment of phthalocyanine pigments. Brouillard Robert E., Giambalvo Vito Albert) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508737, 04.01.55

Способ состоит в обработке тонко диспергированного в воде пигмента фталоцианина меди с pH ~4, водонесмешивающейся органич. жидкостью, типа углеводородов и их галоидозамещ. с т. кип. 50—250°, напр., толуолом. Непрерывная обработка пигмента продолжается до тех пор, пока частицы его не преобразуются в игольчатые микрокристаллы со средней длиной $<0,5\ \mu$. Кол-во толуола должно быть достаточным для полного перевода пигмента из водн. в органич. фазу, а затем он должен быть удален из него. В качестве пигмента может быть взят шламм фталоцианина меди — пигмент обработанный H_2SO_4 в присутствии ксилолсульфокислоты и помещенный в воду. Готовый продукт характеризуется высокой стойкостью против хлопьеобразования. Б. Ш.

63325 П. Красочный состав. Эразмус (Paint compositions. Erasmus Hendrik de W., Culbertson James B.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 508892, 4.01.55

Состав для пигментированного покрытия содержит связующее с тонкоизмельченным нитридом кремния (Si_3N_4) белого или серого цвета, с размером (длиной) частиц $\sim 1\ \mu$. Б. Ш.

63326 П. Грунтовочный состав. (Priming compositions) [Dunlop Rubber Aust., Ltd]. Австрал. пат. 164093, 28.07.55

Состав для грунтовки металлич. железных поверхностей состоит из р-ра в летучем р-рителе пленкообразующего полимера и содержит ZnO, водн. $MgCl_2$ и тонкоизмельченный диспергированный Zn. Б. Ш.

63327 П. Пигмент для противообрастающей краски. Роджерс (Pigment for anti-fouling paint. Rogers Thomas H.) [Her Majesty the Queen in the Right of Canada as Represented by the Department of National Defence.]. Канад. пат. 508848, 04.01.55

Краска, содержащая токсичный компонент, состоит в основном из частиц металлич. меди и частиц порошкообразного графита, тесно связанных между собой путем закрепления графита на поверхности меди, при образовании между ними гальванич. пары в присутствии электролита. Б. Ш.

63328 П. Эфиры полиаллилового спирта и жирных кислот. Брэдли (Polyallyl alcohol esters of fatty acids. Bradley Theodore F.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508973, 11.01.55

Получение масел с улучшенными высыхающими свойствами состоит в этерификации полиаллилового спирта, содержащего $\geqslant 5$ способных к этерификации первичных ОН-групп (I), жирными к-тами высыхающих или полувысыхающих масел с иодным числом $\geqslant 100$; процесс проводят до полной этерификации I, получения продукта, имеющего $\geqslant 5$ эфирных связей в молекуле. В качестве исходного масла может быть дегидратированное касторовое, соевое, льняное масла или их сопряженные изомеры. Б. Ш.

63329 П. Способ увеличения молекул высыхающих масел. Кауфман (Process for the molecule enlargement of drying oils. Kaufmann Hans P.). Канад. пат. 508703, 4.01.55

Способ увеличения молекул высыхающих масел или их смесей с другими ненасыщ. органич. соединениями с помощью O_2 заключается в проведении процесса в присутствии вводимых на определенной стадии порфиразина, октафенилпорфиразина, фталоцианина или порфиразина с небольшим кол-вом амина. Б. Ш.

63330 П. Невысыхающие чернила для маркировки и подобных областей применения. Эрлих (Encres pour reproduction et impression, notamment pour machines de bureaux, et applications analogues. Ehrlich J. R.). Франц. пат. 1079750, 2.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 646 (франц.)]

Чернила содержат нелетучий р-ритель с гидрофильными свойствами, красящее в-во (I), напр. железную соль дубильной к-ты, и второе красящее в-во (II) или пигмента, представляющий собой лак основного красителя и фосфорновольфрамовой к-ты. I способно реагировать с водн. р-рами окислителей, изменяя цвет так, что цвет II не меняется. Таким образом надписи, сделанные этими чернилами, при обработке их указанными водн. р-рами резко изменяют цвет. Н. А.

63331 П. Способ нанесения покрытия. Фостер (Method and apparatus for spray coating articles. Foster Orrington C.) [Bell Telephone Labs. Inc.]. Пат. США 2716622, 30.08.55

Патентуется способ нанесения распылением строго необходимого, предварительно определяемого кол-ва жидкотекучего в-ва для покрытия изделий. На пути прохождения такого в-ва к изделиям помещают прозрачную осциллирующую пластинку; по уменьшению степени ее прозрачности определяют момент окончания нанесения покрытия. Б. Ш.

63332 П. Способ получения люминесцентного покрытия. Локвуд, Питерсон (Method of forming luminescent coating. Lockwood George H., Peterson Robert E.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2707687, 03.05.55

Способ заключается в покрытии поверхности суспензией люминесцентного порошка в связующем; последнее состоит из нитроцеллюлозного лака и частично гидролизованного этилсиликата. Покрытие высушивают и подвергают горячей обработке при такой т-ре, при которой нитроцеллюлоза разлагается. Б. Ш.

63333 П. Состав для крашения и печатания (Dyeing and printing) [Ciba Akt.-Ges.]. Австрал. пат. 163562, 07.07.55

Состав для крашения или печатания на целлюлозосодержащих материалах, с применением нейтр. или щел. красильной ванны или печатной пасты, содержит алифатич. амин. (I), — PO_4^{3-} и умеренно растворимый Cu-содержащий краситель (II), имеющий $\geqslant 2$ азосвязей. I содержит не менее одной аминогруппы, отделенной от ОН-группы посредством двух атомов С. Cu во II связана исключительно с *o*-оксикарбоксильными группами. II, после отделения от щел. среды, способен в кол-ве $\geqslant 90\%$ переходить в р-р при т-ре кипения и растворения в 50-кратном кол-ве воды с добавлением двойного кол-ва 1,2-ди-β-оксиэтиламиноэтана. Патентуется так же способ получения красителя и печатной пасты. Б. Ш.

63334 П. Пигментная паста для печати (Pigmentadruckpaste) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 304367, 16.03.55 [Chimia, 1955, **9**, № 8, 194 (нем.)]

Паста содержит полимер в эмульгированном виде и высокомолекулярное соединение основного характера. Н. А.

63335 П. **Производство копировальной бумаги** (Transfer copying or manifolding materials and their manufacture) [Smith W. H. and Son, Ltd]. Англ. пат. 702063, 6.01.54

Процесс получения копировальной бумаги заключается в нанесении на одну из ее сторон водорастворимого сульфида и на другую сторону свинцовой соли. В месте соприкосновения этих слоев получается темное окрашивание за счет образования PbS. Оба продукта наносятся в виде эмульсий (I) в органич. р-рителях, напр. CCl_4, бензин или толуол и по высыхании образуют плотные без отлипа покрытия. Состав I (в %): р-ритель — 62,8; диспергирующий агент (II) — 5,2; $Pb(CH_3COO)_2$ или $Pb(NO_3)_2$ — 3,8; H_2O — 28,2. Для другого слоя Pb-соль заменяется Na_2S или K_2S. В качестве II рекомендуются Al-, Ca-, Mg-, Zn- или Pb-соли к-т: высших жирных (стеариновой, пальмитиновой), смоляных или нафтеновых. Если в качестве II берется Pb-соль, то это учитывается в рецептуре. Для улучшения цвета к I добавляется отбеленный шеллак или другие смолы. К. Б.

См. также: 62700, 63208, 63345, 63359, 63850, 63851

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

63336. **Влияние радиальных лучей древесины на ее усадку при высыхании.** Линдси, Чок (The influence of rays on the shrinkage of wood. Lindsay F. W., Chalk L.), Forestry, 1954, **27**, № 1, 16—24 (англ.)

Изложены результаты исследования процесса высыхания древесины твердых и мягких пород, проведенные для объяснения явлений искривления и других изменений первоначальной формы древесины. Г. Б.

63337. **Влияние хлористого цинка на усадку древесины эвкалипта «*Eucalyptus rostrata*».** Чуднов (The effect of zinc chloride on some shrinkage properties of *Eucalyptus rostrata* wood. Chudnoff Martin), Forest Prod. J., 1955, **5**, № 2, 139—141 (англ.)

Пропитка древесины *Eucalyptus rostrata* водн. р-ром $ZnCl_2$, помимо консервирующего действия, уменьшает явления усадки и усушки древесины. Непропитанный образец заболони, шириной в тангентальном направлении 20 *см*, усыхает на воздухе до 15,5 *см*, а пропитанный 5%-ным подкисленным водн. р-ром $ZnCl_2$, в аналогичных условиях, только до 19 *см*. Обработка $ZnCl_2$ повышает равновесную влажность древесины при воздушной сушке. Н. Р.

63338. **О некоторых веществах, содержащихся в сердцевине древесины хвойных.** Эрдтман (Über einige Inhaltsstoffe des Kernholzes der Coniferenordnung Pinales. Erdtman Holger), Holz Roh- and Werkstoff, 1953, **11**, № 7, 245—251 (нем.)

Обзор. Библ. 58 назв. Ю. В.

63339. **Свойства лигнина гнилой древесины.** Хигути, Кавамура, Кавамура (日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1955, **37**, № 7, 298—302 (англ.; рез. япон.)

Исследовано изменение состава древесины при разрушении ее белой и бурой гнилью. Буковая древесная мука была заражена грибками обоих типов гниения (по 4 вида). Лигнин разрушается в большей степени белой гнилью (потери метоксильных групп, кол-во в-в, экстрагируемых щелочью), чем бурой Целлюлоза и пентозаны разрушаются в обоих случаях приблизительно в равной степени. Из спирто-бензольного экстракта древесной муки, пораженной грибками, выделены конифериловый альдегид, ванилин (I) и сиреневый альдегид (II). Пораженную древесину окисляли нитробензом в щел. р-ре (160°, 3 часа). Полученные при этом альдегиды разделены на II и I; общие выходы альдегидов по сравнению со здоровой древесиной в случае бурой гнили уменьшались. Уменьшение молекулярного соотношения II к I в гнилой древесине по сравнению со здоровой объяснено разрушением тех составных частей древесины, из которых продуцируется I. В. А.

63340. **О действии разбавленной азотной кислоты на изолированные лигнины.** Чуксанова А. А., Сергеева Л. Л., Шорыгина Н. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 2, 250—252

Изучение нитрования солянокислотного и гидролизного лигнина (I) кипячением с 3,5 и 7%-ной HNO_3 показало, что нитрующим агентом являются окислы N. Содержание N в нитролигнинах, полученных в этих условиях, колеблется в пределах 1,89—3,05%. Если при кипячении I с HNO_3 не наблюдалось выделения окислов N, продукт р-ции содержал следы N. В продуктах нитрования I уменьшается содержание OCH_3 и увеличивается содержание COOH-групп. Из продуктов нитрования I экстракцией эфиром на холоду выделен с выходом 0,82% 3,5-динитрогваякол, т. пл. 122,5,° а также $(COOH)_2$. Ю. В.

63341. **Библиографический указатель литературы по использованию отходов лесной, деревообрабатывающей, лесохимической, гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности.** Золотаревская Ф. Х., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 149—160

Русская литература (книги и журналы) и иностранная (журналы не полностью) за 1951—1954 г. М. С.

63342. **Унификация зданий основных цехов лесохимических заводов.** Второв П. В., Терентьева В. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 23—25

Приведены планировки хим. цеха сухоперегонного з-да, канифольно-терпентинного блока, канифольно-экстракционного з-да, а также технико-экономич. показатели унифицированных и ранее запроектированных зданий. А. Х.

63343. **Выделение гваякола из лесохимических фенолов.** Тищенко Д. В., Водзинская А. Н., Филиппов Л. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 6—8

Разработаны два способа выделения гваякола из лесохим. фенолов: 1) путем получения кислого гваяколята аммония при действии NH_3 на фенолы (фракция 180—212°); гваяколят при низкой т-ре кристаллизуется и отделяется фильтрованием от сопутствующих примесей, а при нагревании до 100° разлагается на гваякол и аммиак; 2) путем осаждения гваяколята-Mg из щел. р-ра фенолятов в процессе разделения древесносмоляных масел (фракция 180—212°) на фенолы, к-ты и нейтр. в-ва. Mg и NaOH регенерируются. Чистый кристаллич. гваякол выделен с выходом до 75% от находящегося в маслах А. Х.

63344. **Газификация лесосечных отходов.** Лямин В. А., Авакян Н. Д., Выродов В. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 8—10

При термич. разложении древесины хвойных пород (ель) как в реторте, так и в шахте газогенератора летучих к-т и растворимой смолы из лесосечных отходов (ЛО) получается меньше, чем из стволовой древесины, так как ЛО содержат в большом кол-ве хвою и кору. Свойства отстойной смолы, получаемой из ЛО хвойных пород, при длительном хранении не ухудшаются и она может быть использована для переработки на смолоразгонных з-дах. А. Х.

63345. **Интенсификация производства окситерпеновых смолы и растворителя. Курдюмов В. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 18—19

Приведена схема установки непрерывного действия для получения окситерпеновых смолы и р-рителя и описан принцип ее действия. Производительность установки с введением непрерывного окисления скипидара в колонках повысилась более чем в 4 раза. Лаки, получаемые из смолы, вырабатываемой на установке, соответствуют ТУ. А. Х.

63346. **Сравнительное исследование некоторых способов защиты влажной древесной массы от действия грибков. Фрейшусс** (A comparative investigation of some methods to protect wet ground wood pulp against fungal attack. Freyschuss Stig K. L.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 6, 223—228 (англ.; рез. швед., нем.)

Срезы влажной древесины пропитывали различными фунгицидами и, после хранения в течение определенного промежутка времени, определялась степень поражения. Необработанный срез после пятимесячного хранения оказался сильно пораженным. Срезы, обработанные одним 8-оксихинолином или его смесью с фенилмеркурацетатом, не показали никаких признаков поражения после девятимесячного хранения. Совместное применение фенилмеркурацетата и Na-пентахлорфенолята гарантирует надежную защиту в течение 5 месяцев; после этого срока замечается появление синевы древесины. Ю. В.

63347. **Новые области использования древесины. Манн** (New uses for wood. Mann Ralph H.), Forest. Prod. J., 1955, **5**, № 3, 161—162 (англ.)

Области использования консервированной древесины в США, применяемые защитные средства и методы консервирования. Н. Р.

63348. **Техника огнезащитной обработки лесоматериалов. Аллен** (Fire retardent techniques with timber. Allen Henry), Woodwork. Ind., 1955, **12**, № 12, 736 (англ.)

В качестве антипиренов для пропитки древесины или нанесения защитных покрытий чаще всего применяют $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnCl_2$ и фосфорнокислые соли аммония. Оптимальные результаты получены при затрате 74—87 *кг* солей на 1 *м*³ древесины. Н. Р.

63349. **Сравнительное исследование скорости гидролиза ксилана и целлюлозы. Конкин А. А., Каплан Н. И., Роговин З. А.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 7, 729—734

Скорость гидролиза ксилана в гомог. среде примерно в 4 раза, а в гетерог. среде в 70 раз больше скорости гидролиза целлюлозы. Основным фактором, определяющим бо̀льшую скорость гидролиза ксилана по сравнению с целлюлозой в гетерог. среде, является не состав элементарного звена, а различная физ. структура этих полисахаридов, определяющая различную интенсивность межмолекулярного взаимодействия. М. Ч.

63350. **Исследование щелоков при сульфитной варке древесных материалов с различной степенью предварительной делигнификации. Бутко Ю. Г.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 80—87

Приведены результаты опытных, проведенных в одинаковых условиях сульфитных варок рафинерной массы из еловой древесины, содержащей 28% лигнина (Л), и препаратов, содержащих 20, 15, 10, 5 и 1% Л (холоцеллюлоза). Показано, что выход общих и сбраживаемых сахаров в полученных щелоках практически постоянен и не зависит от содержания Л в материале, подвергавшемся варке. Это подтверждает предположение, что гемицеллюлозы при сульфитной варке гидролируются параллельно с делигнификацией и что процесс делигнификации практически незначительно влияет на колич. выход сахаров. С уменьшением содержания Л усиливается развитие побочных р-ций, увеличивающих образование тиосульфатов, политионатов и, особенно резко, SO_4'', в связи с чем значительно понижается pH щелока. Кол-во легкоотщепляемого SO_2 практически остается постоянным. М. Ш.

63351. **Регулирование расхода кислоты на варку по расходу воды. Бройдо Н. Ф., Васильев Н. Ф.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 28—29

Описана разработанная Гипрогидролизом схема автоматич. регулирования соотношения расхода к-ты и воды при гидролизе, рассчитанная на применение для кислотных насосов электродвигателей постоянного тока. Включение и выключение электродвигателя осуществляется электронным регулятором. М. Ш.

63352. **Результаты испытания короткомодульного режима гидролиза на Красноярском заводе. Малинков Б. Г., Бричко Е. М., Бондарик В. С.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 15—16

В указанном режиме (с отбором 53—54 *м*³ гидролизата с одной варки) увеличена скорость подачи р-ра к-ты; сокращено на 10 мин. время прогрева и одновременно повышена конц-ия р-ра к-ты, подаваемого на смачивание сырья; подъем давления до 6,5—7 *ати* производится медленно, делается сдувка и за 6—7 мин. давление быстро поднимается до нормы, затем начинается варка; сокращено время подачи к-ты на варку на 25—30 мин. и соответственно уменьшено кол-во поданной на варку воды; увеличено время промывки прогидролизовавшегося материала на 15 мин. и кол-во воды, подаваемой на промывку на 4 *м*³. Выход сахара из абсолютно сухого сырья за период опытов составил 47,4%; расход тепла на произ-во 1 *дкл* спирта сократился на 8,6%, электроэнергии и H_2SO_4 на 3%. А. Х.

63353. **Комбинированный отбор щелока из варочных котлов и сцеж. Буевской А. В., Галахова В. Е., Андреев А. А. Иванова Е. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 18—19

При комбинированном отборе щелока (отбор части крепкого щелока из котла, остального щелока из сцеж) выход спирта на 1 *т* целлюлозы равнялся 70 *л*, вместо 54—58 *л*. При этом продолжительность отбора щелока из котлов сократилась с 2 час. до 1,5 часа. Суммарный объем щелока составил 9 *м*³ на 1 *т* целлюлозы при средней конц-ии сахара 2,1%. Указанные результаты получены при частичном осуществлении схемы комбинированного способа отбора и временном режиме. А. Х.

63354. **Сбраживание сульфитного щелока с сепарацией бражки. Калюжный М. Я., Андреев К. П.,** Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 1955, 8, 105—110

Рекомендуется применять для сбраживания сульфитного щелока непрерывный скоростной метод брожения с возвратом дрожжей, отсепарированных от бражки. Брожение необходимо проводить в двучленной бродильной батарее при соотношении головных и дображивающих чанов 5 : 1. При оптимальной конц-ии дрожжей 15—18 *г/л* брожение протекает лучше и заканчивается за 6 час. 1 *кг* сепарированных дрожжей сбраживает за сутки в среднем 4,5 *кг* сахара, причем за время брожения в 1 *м*³ щелока прирастает 0,1—0,15 *кг* дрожжей из расчета на обс. сухие дрожжи. Сепарационный метод брожения сокращает емкость бродильной посуды и увеличивает выход спирта из общего и сбраживаемого сахара на 5—6% по сравнению с методом брожения с неподвижной насадкой. М. Ш.

63355. **Новый метод контроля варки. Чудаков М. И., Сергеев А. П.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 19

Предложен новый метод контроля выдачи гидролизата (I) с применением отбора переменного объема I.

В последних порциях выдаваемого I конц-ия редуцирующих в-в (РВ) определяется экспрессным рефрактометрич. методом. Перколяцию прекращают при конц-ии РВ $<$1,5%. Отбор переменного кол-ва I позволил сократить время перколяции в среднем на 28 мин. и объем гидролизата, отбираемого с варки, на 3,2 $м^3$. Средний выход РВ с варки снизился с 1,99 до 1,97 *т*, но конц-ия сахара в I возросла с 3,09 до 3,22% и конц-ия спирта в бражке с 1,30 до 1,32%. Среднесуточная выработка спирта увеличилась по сравнению с предыдущим месяцем на 6,5%. М. Ш.

63356. Подача дрожжевой бражки самотеком. Баранник А. Д., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 21

Дрожжевую бражку подают самотеком из «головного» дрожжерастительного чана (ДЧ) в «хвостовой» (ХЧ) через переливную трубу, присоединенную к ДЧ на высоте 1500 *мм* и к ХЧ на высоте 2300 *мм* от днища. Самотёк осуществляют за счет выравнивания объемов при отборе дрожжевой бражки из ХЧ и притока барды в ДЧ. Расход электроэнергии на 1 *т* сухих дрожжей сокращен, примерно, на 200 *квт-ч*, снижены расходы на оборудование и его обслуживание. М. Ш.

63357. Усовершенствование конструкции фильтров-ловушек и конденсаторов. Дьяченко И. Н., Гидролизная и лесохимич. пром-сть, 1955, № 2, 23

Для улавливания целлюлозного волокна, содержащегося в сульфитном щелоке, применены фильтры-ловушки. Промывку фильтров от скопившегося на них волокна производят током воды, направленным с противоположной стороны фильтрующих сеток. В барометрич. конденсаторах полочного типа изменена система распределения воды. Полки заменены спрысковой трубой (1200 отверстий, диам 3 *мм*), расположенной в центре конденсатора. Более совершенный контакт между водой и парами позволил сократить расход воды на 20—25%. М. Ш.

63358. Из опыта эксплуатации фильтров-ловушек для очистки сусла. Крутьев К. У., Любарская Л. С., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 20—21

Рекомендуются для внедрения на гидролизных з-дах кольцевые фильтры-ловушки (Ф) конструкции А. Т. Чумадурова, А. Г. Кюнемана и А. У. Сорочука для очистки сусла от бересты и других крупных примесей. Недостаток Ф — большой вес отдельных деталей. М. Ш.

63359. Брагоректификационный аппарат для сульфитно-спиртовых заводов. Андреев К. П., Воробьев С. Н., Зеленщикова А. В., Ивановский Н. А., Хелемская В. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 5—7

Разработана пятиколонная схема брагоректификационного аппарата для перегонки сульфитной бражки, позволяющая, наряду с этиловым спиртом высокого качества, получать метанол, годный для произ-ва формалина, и эфиро-альдегидную фракцию (ЭАФ), содержащую (в %%) $\sim$20 ацетальдегида, $\leqslant$6 метанола и 60—65 этилового спирта. ЭАФ может быть использована для произ-ва мебельного лака на основе альдегидной смолки или возвращена в бродильное отделение для снижения потерь спирта. М. Ш.

63360. Установка бражных колонн вне здания. Копанцев М. М., Угнивенко С. Г., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 22—23

Практика первого и второго Калининградских целлюлозно-бумажных комбинатов подтвердила возможность установки бражных колонн вне здания. Колонны должны быть тщательно изолированы. Дефлегматоры и другие теплообменные аппараты, а также насосы и контрольно-измерительные приборы должны находиться в здании. М. Ш.

63361. Производство дрожжей из барды сульфитных щелоков. Карчевская (Zdrożdżowywanie wywaru posulfitowego. Karozewska H.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 7, 255—256 (польск.)

Для произ-ва дрожжей из сульфитных щелоков и сульфитной барды было выделено 7 штаммов дрожжевых культур, из которых наилучшими по накоплению дрожжевой массы оказались два — Т22а и 11д: в лабор. условиях получено с 1 *л* сульфитной барды плотностью 11,7° Баллинга 6,7—9,9 *г* дрожжей, а с 1 *л* сульфитного щелока плотностью 15° от 13,6 до 14,7 *г* дрожжей. Проведены опыты по увеличению выходов дрожжей из барды сульфитных щелоков путем осветления и фильтрации барды. Замена фильтрации декантацией дает худшие результаты. Работа проводилась с использованием трех дрожжевых культур: Т22а N-5-С и *Candida tropicalis*. Приведен состав барды. Г. Г.

63362. Бутанол-ацетон из различных отработанных щелоков производства целлюлозы. Шёдлер (Butanol-Aceton aus den verschiedenen Zellstoffablaugen. Schoedler Karl), Das Papier, 1954, **8**, № 23—24, 561—564 (нем.)

Описан способ сбраживания сульфитных щелоков для получения бутанола и ацетона. 1 $м^3$ щёлока дает 7—8,5 *кг* р-рителя, состоящего из бутанола (4—5 *кг*), ацетона (2—3 *кг*), этанола (0,2—0,5 *кг*). См. РЖХим, 1956, 48932. Т. П.

63363. Получение активного гидролизного лигнина для резиновой промышленности. Сухановский С. И., Чудаков М. И., Яковенко А. З., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 13—14

Максимальный выход активированного лигнина с наименьшей затратой щелочи может быть получен при расходе NaOH в кол-ве 30% от исходного лигнина и проведении варки при 180° в течение 4 час. При уменьшении модуля с 10 до 6,2 и кол-ва NaOH с 40 до 25% от веса гидролизного лигнина выход активированного лигнина снижается незначительно, а конц-ия его в р-ре возрастает с 7 до 11%. В то же время конц-ия оставшегося свободного NaOH снижается более чем в 2 раза, а расход его на 1 *кг* активированного лигнина — до 0,33—0,35 *кг*. А. Х.

63364. Получение активного угля — коллактивита из растительных материалов. Чепиго С. В., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 1955, **8**, 69—79

Коллактивит (К) получается при обработке растительных материалов конц. H_2SO_4. К по сравнению с активированными углями (АУ) содержит меньше углерода (63% вместо 88—98%) и больше кислорода и водорода. Адсорбционные свойства К выше, чем у АУ. Наряду с адсорбцией, благодаря наличию в К активных функциональных групп (COOH, OH, SO_3, CO) проходит хемосорбция и р-ции ионообмена. Рекомендуется хранить К во влажном состоянии, так как высушивание К снижает его адсорбционные свойства. М. Ш.

63365. Получение осветляющих активных углей из лигнина хлопковой шелухи. Панасюк В. Г., Максименко Н. С., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 13—14

Осветляющий активный уголь из угля-сырца, полученного из гидролизного лигнина хлопковой шелухи, производят нагреванием при 850° (водяным паром) в течение 1 часа. Выход активного осветляющего угля в этих условиях равен 48—53% от угля-сырца или 25—27% от сухого лигнина. В отличие от углей, получаемых из древесины или из гидролизного лигнина древесины, уголь из лигнина хлопковой шелухи может активироваться только один раз; повторный процесс снижает его активность. А. Х.

63366. Оперативный контроль производства на рабочем месте. Емельянова И. З., Медведев С. Ф., Баткова А. А., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 19—20

Для контроля за выполнением технологич. режимов рекомендуется выполнение анализов непосредственно в цехе с применением новых экспрессных методов определения. А. Х.

63367. Солома, как сырье для целлюлозной промышленности. Лендьел (A szalma mint cellulózipari nyersanyag. Lengyel Pál), Papir és nyomdatechn., 1955, **7,** № 2—3, 60—62 (венг.)

Склеренхимные волокна пшеничной соломы имеют длину 1 *мм*, диам. 7—18 μ и толщину стенок 2—3 μ (трахеидные волокна сосны имеют длину 3 *мм*, диам. 30—70 μ, толщину стенок 10—20 μ). Паренхимные клетки имеют диам. 40—50 μ, толщину ~1 μ. Из-за малого размера фибрилл, последние в обычном микроскопе видны плохо. Хим. состав пшеничной соломы (в %) следующий (в скобках приведены соответствующие данные для древесины): беззольной целлюлозы 45—46 (52—54), пентозанов 18—23 (8—12), беззольного лигнина 18—19 (28—30), золы 4—7 (0,11—0,23), экстрагируемых в-в 5—7 (3,1—5,5). Лигнин древесины состоит целиком из производных 4-окси-3-метоксифенила, а в лигнине из соломы появляются и производные 4-окси-3,5 диметоксифенилпропана. В соломе наряду с целлюлозой содержатся главным образом пентозаны и уроновые к-ты, в древесине же больше всего маннана. После растворения лигнина с помощью $NaClO_2$ солома сохраняет свою форму и распадается на волокна лишь после растворения гемицеллюлоз 17,5%-ным р-ром едкого натра. Г. Ю.

63368. Изучение сырьевых ресурсов Конго для использования в целлюлозно-бумажной промышленности. Истас (Onderzoek van kongolese grondstoffen voor de pulp- en papiernijverheid. Istas J. R.), Agricultura (Belgique), 1955, **3,** № 3, 341—362 (флам.; рез. англ., франц.)

Для произ-ва целлюлозы (Ц) в Конго имеются только лиственные древесные породы, папирус и бамбук, причем лиственные породы представляют смесь древесных пород (до 250 разных древесных пород на нескольких га) и поэтому реальна переработка только таких смесей. Отбеленная Ц из смеси древесных пород не отличается стабильностью цвета. Удовлетворительная полуцеллюлоза до настоящего времени из древесных пород Конго не получена. Условия получения Ц из папируса (*Cyperus papyrus*), заросли которого имеются, еще не разработаны. Ввиду отсутствия зарослей бамбука, рекомендуется искусств. его разведение в районах, неудобных для с. х., так как из него получается длинноволокнистая Ц, пригодная для выработки хорошей бумаги. М. Н.

63369. Водный гидролиз древесины как предварительная стадия сульфатной варки вискозной целлюлозы из древесины березы. Коссой А. С., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 44—53

В качестве оптимального режима для предгидролиза, обеспечивающего максим. сохранение целлюлозы (Ц) при одновременном переводе в р-р возможно большего кол-ва гемицеллюлоз (ГЦ), рекомендуется водн. обработка щепы в продолжение 15—30 мин. при 180°. При такой обработке выводится более 13% пентозан (П), потери Ц составляют 3,6% от веса древесины. Беленая Ц, полученная после предгидролиза, содержит (в %%): α-целлюлозы 94,5—94,7, П 3,6—4,14, лигнина 0,35—0,38 и золы 0,16—0,30; выход беленой Ц 33,2—33,5%. Гидролизат после дополнительной инверсии содержит ~15% ГЦ от веса исходной древесины или ~0,45 *т* на 1 *т* Ц и может быть использован для произ-ва пищевых или кормовых дрожжей. М. Ш.

63370. Изучение адсорбции ксилана целлюлозным волокном в процессе сульфатной варки. Часть I. Ильнер, Энстрём (Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Part I. Yllner Sven, Enström Barbro), Svensk papperstidn., 1956, **59,** № 6, 229—232 (англ.; рез. швед., нем.)

Ксилан (I), растворяющийся в варочном щелоке во время сульфатной варки, адсорбируется до известной степени целлюлозным волокном. В качестве адсорбента испытаны сырой хлопок, экстрагированный 7 час. сп.-бензолом, хлопковый пух высокой очистки и отбеленная и очищ. на холоду щелочью сульфитная целлюлоза из норвежской сосны (II); источниками I были белая береза (33% I от общего кол-ва углеводов) и норвежская сосна с 8% I от всех углеводов. Пробу 0,5 *г* целлюлозы (Ц) помещали в трубку из нержавеющей стали с концами, закрытыми тонким проволочным ситом, и вводили в бомбу, содержащую варочную жидкость (70 *мл*, содержащую 2,55 *г* NaOH и 0,9 *г* Na_2S) и древесные стружки (7,5 *г*). Условия опытов приближались к условиям сульфатной варки. Кол-во I, адсорбированного Ц, определялось количественно хроматографич. анализом на бумаге. Степень адсорбции I зависит от вида Ц: напр., хлопок поглощает вдвое больше I, чем Ц из норвежской сосны; адсорбция I пропорциональна его конц-ии в варочной жидкости и необратима; ~20% I, адсорбированного после варки в течение 2 час. при 170°, нельзя перевести в р-р 10—20%-ным р-ром NaOH при 20°, при более низких и более высоких конц-иях NaOH такое кол-во I увеличивается. Ю. В.

63371. Использование целлюлозы из соломы для бумаги. Иванов (A szalmacellulòz papiripari felhasználásának egyes problémái. Iwanow Iwan), Papir és hyomdatechn., 1955, **7,** № 12, 385—392 (венг.; рез. русс., нем.)

Приведены данные о сырьевой базе бумажной пром-сти в Европе. Описаны общеизвестные различные способы получения целлюлозы из однолетних растений, физ., хим., механич. свойства этих целлюлоз, и некоторые данные ГДР о произ-ве бумаги, содержащей соломенную целлюлозу. А. Х.

63372. Способ обработки соломы и однолетних растений. Тирье (Procédés de traitement de la paille et des végétaux annuels. Thiriet A.), Papeterie, 1954, **76,** № 11, 729, 731, 733, 735—737 (франц.)

Приведены характеристики (хим. и механич.) целлюлозы из соломы, изолированной различными способами, и схема регенерации черных отработанных щелоков. А. Х.

63373. Отбелка целлюлозы перекисью водорода. Комаров Ф. П., Бум. пром-сть, 1955, № 7, 5—8

Исследованы условия отбелки перекисью водорода (I) хлорированной, полубеленой и небеленой сульфитной и сульфатной целлюлозы (Ц). Жесткость Ц оказывает влияние на ее отбелку. При отбелке I хлорированной и полубеленой сульфитной Ц лучшие результаты получались, если жесткость Ц была <20°. Отбелка небеленой Ц 31,5 и 50° жесткости привела к получению Ц 84 и 80% белизны, соответственно. Повидимому, на процесс отбелки оказывает специфическое влияние присутствующий в Ц лигнин. Вязкость и механич. прочность Ц понижались незначительно. Понижение вязкости Ц в процессе ее отбелки I зависит от вида отбеливаемой Ц. Наибольшее понижение вязкости с 440 до 280—239 *миллипуаз* наблюдалось при отбелке облагороженной Ц. Увеличение расхода I снижает вязкость лишь незначительно. При комбинированной отбелке небеленой Ц р-ром гипохлорита кальция и I (без промежуточной промывки) получалась Ц более высокой белизны и прочности, чем при гипохлоритной

отбелке в одну ступень. Отбелка I заметно снижает сорность Ц, но не больше, чем гипохлоритная. Сульфатная хлорированная Ц отбеливается I значительно хуже, чем сульфитная с такой же жесткостью. М. Ч.

63374. **Строение волокна в свете новейших исследований. Винчакевич** (Budowa włókna w świetle nowych badań. Winczakiewicz Andrzej), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 6, 161—165 (польск.; рез. русск., англ.)

63375. **Деструкция целлюлозы в процессе щелочной варки. Часть I. Образование карбоксильных групп. Самюэльсон, Веннерблум** (Degradation of cellulose by alkali cooking. Part I. Formation of carboxyl groups. Samuelson Olof, Wennerblom Axel), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 22, 827—830 (англ.; рез. нем., швед.)

Исследована деструкция целлюлозы (Ц) в процессе щел. варки при 170°. В одной серии опытов варки производились с NaOH (50 *г/л*); во второй серии р-р содержал дополнительно (помимо 50 *г/л* NaOH) 12 *г/л* Na_2S. Содержание карбоксильных групп (КГ) в Ц непрерывно увеличивалось в течение варки. Продукты деструкции Ц содержали одну КГ на молекулу в виде конечной группы. Из сравнения выхода деструктированного в-ва и содержания КГ было рассчитано, что в начале варки в р-р переходили остатки молекул, примерно из 50 элементарных звеньев. При продолжительной варке цепи молекул делались такими короткими, что переходили полностью в р-р, при этом число КГ уменьшалось. Обсуждена кинетика образования КГ в Ц. М. Ч.

63376. **Капиллярная структура листов целлюлозы. Тан'дзава** (パルプシートの毛管構造．丹澤宏)，東洋レーヨン株式會社集報， Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1955, **3**, № 10, 103—107 (япон.; рез. англ.)

Определены размер и однородность капиллярной структуры листов целлюлозы до и после набухания в щелочи. Средний радиус капилляров хлопкового пуха равен $10 \cdot 10^{-5}$ *см* и древесной целлюлозы 1,5—$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*. После набухания в щелочи радиус капилляров указанных целлюлоз увеличивался соответственно в 1,3 раза и в 2,5—4,5 раза. Средняя величина радиуса капилляров хлопкового пуха более равномерная по сравнению с древесной целлюлозой. Л. М.

63377. **Сульфитный отработанный щелок как топливо. Фрис** (Sulfitablauge-ein Brennstoff. Fries R.), Energie (München), 1955, **7**, № 5, 171 (нем.)

Сульфитный отработанный щелок после упаривания содержит 50—51 вес.% сухого в-ва; его теплота сгорания 2000—2200 *ккал/кг*. Сжигание щелока особенно распространено в Швеции. Б. Э.

63378. **Производство ванилина из лигносульфонатов. Камалдина О. Д., Массов Я. А., Сапотницкий С. А., Сухановский С. И., Алексеева Н. Г., Ивановский Н. А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 12—14

Для произ-ва ванилина (I) из лигносульфонатов (ЛС) сульфитно-бардяных концентратов окисляют ЛС в щел. среде в автоклаве при повышенной т-ре и выделяют I из реакционной смеси, подкислением ее H_2SO_4 до pH 4,5, затем экстрагируют смесь бензолом при 60° и получают сырой I, содержащий 40—50% I и 50—60% смолы. Сырой I обрабатывают бисульфитом, получая ванилинбисульфитное соединение, хорошо растворимое в воде. После расслаивания водн. и смоляного слоев бисульфитное соединение ванилина разлагают H_2SO_4; I выпадает в осадок и его отделяют на центрифуге. Выделенный I для очистки перегоняют при т-ре ∼140°/1—3 *мм*. рт. ст. и получают продукт, содержащий 92—97% I, который перекристаллизовывают из дистилл. воды при 50° и отделяют кристаллы центрифугированием. Полученный I сушат и фасуют. I из ЛС используют так же, как синтетич. I. М. Ш.

63379. **Исследования размола целлюлозы, в частности соломенной, в мельнице Лампена. Шёнберг, Вилбринк** (Investigations concerning the beating in the Lampén Mill with special reference to straw pulps. Schönberg E., Wilbrink K.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 23, 872—882 (англ.)

Приведены результаты исследования по размолу в мельнице Лампена различных видов целлюлозы из соломы и сульфитной целлюлозы из хвойной древесины в зависимости от конц-ии в-ва, времени размалывания и от числа оборотов мельницы. Лучшие результаты получены при 4%-ной конц-ии в-ва, за 240 мин. размола и 275 об/мин. Экспериментально подтверждена теория Стефансена, что размол в мельнице Лампена производится, главным образом, действием трения волокон о шар и кожух и волокон между собой. М. Ч.

63380. **Соотношение между содержанием гемицеллюлозы в целлюлозе и прочностью получаемой из нее бумаги. Мигита, Канда, Сато, Кодзима** (パルプのヘミセルロースと紙の強度との關係．右田伸彥，神田孝，佐藤修一，小島幸雄)，纖維學會誌，Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 1, 14—18 (япон.)

При изучении действия гемицеллюлоз (I), содержащихся в целлюлозе (II), на размол и прочность бумаг применялись два способа введения I: введение в стандартную II предварительно изолированных I и ступенчатая экстракция I из холоцеллюлоз. Метод добавления I, выделенной из древесины, к II ненадежен, так как при выделении I с помощью сильно действующих реактивов, меняются свойства I, сравнительно с ее природным состоянием; поэтому при исследовании использован метод ступенчатой экстракции I из холоцеллюлоз. Для получений хлоритной холоцеллюлозы тонкую щепу буковой и осиновой древесины обрабатывали горячим подкисленным р-ром хлорита Na и р-ром KOH в среде N_2 (для предотвращения окисления целлюлозы). Экстракцию I производили р-рами KOH различных конц-ий (0,3—20%) для получения образцов II с различным содержанием I. В результате исследования установлено оптимальное кол-во I в II, обеспечивающее прочность бумаги во влажном состоянии. Ю. В.

63381. **К вопросу о смоляных затруднениях в производстве бумаги и методах борьбы с ними. Дымарчук Н. П., Иванюшкина А. М., Попова Л. А., Талмуд С. Л.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 610—617

Устранение карбонатной жесткости воды не уменьшает кол-ва смолы, переходящей с волокна в жидкую фазу. Смоляные затруднения на бумажных ф-ках могут быть устранены (частично или полностью) путем введения в роллы к-ты или глинозема для коагуляции смолы. При применении в качестве коагулянта одного только $Al_2(SO_4)_3$ коагуляция смолы, эмульгированной в массе и водах бумажного произ-ва, не происходит полностью или требует очень большого расхода коагулянта. Наиболее благоприятные условия коагуляции смолы в массе и оборотных водах произ-ва бумаги заключаются в одновременном применении $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$. А. Х.

63382. **Отделение слизистых веществ от волокнистой части тонкоизмельченной древесной массы. Мак, Франке** (Die Trennung des Schleimstoffes vom Mehlstoff aus Holzschliff-Feinstoff. Mack Heinz, Franke Claus-Eberhard), Wochenbl. Papierfabrik. 1953, **81**, № 21, 786—787 (нем.)

Фракцию древесной массы, проходящую через сито № 50, центрифугируют в виде водн. суспензии (1,5 *г/л*) в градуированных пробирках емк. 10 *мл* с делениями

0,1 *мл* в течение 30 сек. при 1100 об/мин. После остановки центрифуги из пробирки отбирают пипеткой 4 *мл* водн. слоя, добавляют воды до 10 *мл* и снова центрифугируют в тех же условиях. Эту операцию повторяют до тех пор, пока водн. слой не станет совершенно прозрачным; что наступает при полном отделении слизи от волокнистых составных частей древесины. Г. Б.

63383. **Подсеточные воды и их рекуперация.** **Сен-Жан** (Eaux blanches et récupération. Saint-Jean J. de), Papier carton et cellulose, 1955, **4**, № 2, 97—106 (франц.); 106—115 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв. М. Н.

63384. **Неизменяемость бумаги в умеренном климате.** **Лангуэлл** (The permanence of paper in temperate climates. Langwell W. H.), Tappi, 1955, **38**, № 9, A190—A192 (англ.)

На старение бумаги (Б) при хранении влияет поглощение SO_2 из воздуха и накопление в Б сульфатов и свободной H_2SO_4 за счет каталитич. окисления сернистого газа в SO_3 кислородом воздуха. Анализы Б из книг, хранящихся в библиотеках, применявших для освещения газовый свет, подтверждают быстрое накопление сульфатов в Б и падение ее прочности. Установлено, что в Б может накапливаться до 1% H_2SO_4, что и вызывает ломкость Б. Новый способ испытания основан на способности Б накапливать сульфаты в атмосфере, содержащей ~0,5% SO_2, при наличии избытка кислорода. Образец после соответствующего кондиционирования помещают в стеклянную трубку с плоским нижним днищем. Три таких трубки с открытым верхом помещают вертикально в герметически закрывающийся сосуд, который содержит свежеприготовленный р-р, состоящий из 50 *мл* воды, 2,5 *г* метабисульфита калия и 0,1 *г* ферроцианида калия. Сосуд выдерживают в темноте при т-ре ~20° в течение 7 суток, образцы вынимают и испытывают на содержание SO_3' весовым способом. По кол-ву сульфатов судят о возможной долговечности Б. Для повышения долговечности Б рекомендуется: 1) удаление из Б металлич. загрязнений; 2) добавка в Б оснований; 3) покрытие поверхности Б лаками и пленками; 4) разрушение действия катализаторов ядами и ингибиторами; 5) хранение Б в атмосфере, свободной от SO_2. Применение ингибиторов (погружение Б в р-р ингибитора на 30 мин.) предохраняет Б от старения, в особенности при применении двунатровой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты. Б, обработанные различными ингибиторами, приобретают своеобразный иммунитет к повреждению атмосферным SO_2 при нормальном хранении. Высказано предположение, что обработка Б ингибиторами позволит сохранить ее сотни лет. С. И.

63385. **По поводу статьи Л. А. Кантора «Производство печатной бумаги с малым весом квадратного метра».** **Беркман** Е. М., Бум. пром-сть, 1955, № 12, 13

Отмечаются неправильные определения понятий жесткость, мягкость и упругость бумаги, изложенных в статье Л. А. Кантора, См. РЖХим, 1955, 39031. Л. М.

63386. **Бумага для фильтров.** **Лун** (Le carte per filtri. Louis Jean), Ind. carta, 1955, **9**, № 8—9, 108—111 (итал.)

О выборе и характеристике целлюлозных материалов и воды для изготовления фильтровальных бумаг, о способности к разделению фильтруемых частиц, о механич. прочности и хим. свойствах бумаг, о способах обработки фильтровальных бумаг, о технич. фильтрах и о бумагах для фильтрования газов. М Н.

63387. **Физические свойства бумаг, выработанных из синтетических волокон.** **Хаббард, Кунц, Мак-Картни, Хенчел** (Physical properties of papers from synthetic fibers. Hubbard James K., Koontz Franklin H., McCartney, John R., Hentschel Robert A. A.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 257—261 (англ.)

В лабор. опытах при получении бумаг (Б) из синтетич. волокон (найлона типа 200, орлона типа 81 и дакрона типа 5400) в качестве средств для взаимной связи волокон испытаны р-ры солей, вызывающих поверхностное набухание волокон: $CaBr_2$, $Ca(CNS)_2$ или $Mg(CNS)_2$ для найлона; LiBr, $CaBr_2$, $Ca(CNS)_2$ или $Mg(CNS)_2$ для орлона; $Ca(CNS)_2$ или $Mg(CNS)_2$ для дакрона и дисперсии: «полиамидный клей» фирма B. F. Goodrich для найлона, «полиамидный клей», «Geon 576», Hycar 1551 (той же фирмы) и Chemigum (фирма Goodyear Tire and Rubber Co.) для орлона и для дакрона «полиэфирный клей» (Polyester binder). Формование Б почти во всех случаях производилось в водн. среде. Только Б из дакрона с «полиэфирным клеем» отливалась из хлороформа. Найлон и дакрон имеют удлинение соответственно 33% и 53%, излом (число двойных перегибов) 700.000 и 53.000. Такого рода Б в ряде случаев могут заменять ткани. Детали из таких Б могут соединяться швами, Б из дакрона и орлона характеризуются малыми изменениями прочности и размеров в зависимости от влажности. Орлон и дакрон, кроме того, отличаются хорошей стойкостью к действию микроорганизмов, света, тепла и к хим. воздействиям. Отмечается перспективность использования в дальнейшем Б из синтетич. волокон. М. Н.

63388. **Водостойкие клеящие вещества в бумажной промышленности.** **Скалицкий** (Vodovzdorná lepidla v papírenském průmyslu. Skalický Čestmir), Papir a celulosa, 1953, **8**, № 4, 82—83 (чеш.; рез. русс.)

Описаны способы приготовления клеящих в-в из модифицированного крахмала и смолы «Buxycol», представляющей собою продукт конденсации производных фенола и формальдегида. Смола «Buxycol» была применена взамен мочевиноформальдегидной смолы. Е. Ш.

63389. **Клеящие вещества для бумаги из сырого крахмала, деполимеризованного с помощью ферментов.** **Бенке** (Die Selbstherstellung von Papierklebstoffen aus enzymatisch abgebauter Rohstärke. Behnke J. M.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 9, 318—320 (нем.)

Описаны возможности получения весьма ценных клеящих в-в для поверхностной проклейки бумаги машинным способом из сырого крахмала, деструктированного β-амилазой. Ю. В.

63390. **Использование кукурузного крахмала в бумажной промышленности.** **Голдфранк, Эванс** (The use of corn starch in the paper industry. Goldfrank Max, Evans J. W.), Trans. Amer. Assoc., Cereal Chemists, 1954, **12**, № 3, 217—232 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. М. Ч.

63391. **Алюминат натрия—неволокнистое сырье.** **Берг** (Sodium aluminate non-fibrous raw material. Berg Harvey B.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 3, 187—189 (англ.)

Алюминат натрия (I) увеличивает удержание наполнителей, улучшает проклейку бумаги, при снижении расхода проклеивающих материалов. Оптимальное действие его наблюдается при pH 5—6. При применении карбонатных наполнителей, обычно, наблюдается ухудшение проклейки. Использование добавок I замедляет процесс «расклейки» бумаги. Рекомендуется вводить I в массу после тщательного ее размешивания с квасцами. I успешно используется для осветления оборотной воды. М. Б.

63392. **Использование полиэтилена и смеси полиэтилена с воском для поверхностного покрытия бумаги методом шприцевания или с помощью вращающихся валов.** **Бут** (The application of polyethylene

and polyethylene-wax blends by extrusion and roller coating method. Booth George L.), Tappi, 1954, **37**, № 10, 163A—170A (англ.)

Нанесение на бумагу поверхностного покрытия из полиэтилена или смеси полиэтилена с парафином осуществляется методом шприцевания или при помощи вращающихся валов. Выбор метода обусловливается вязкостью используемого покрытия, существующим оборудованием, простотой процесса и в случае возможности работы по обоим методам, наличием полиэтилена. При нанесении покрытия с помощью вращающихся валов обычно используются полиэтилены с мол. весом 12 000 и ниже или вязкостью ~25 000 *спуаз* при 176,6° (не выше). Для нанесения покрытия шприцеванием берутся полиэтилены с мол. в. 19 000 и выше, остающиеся в расплавленном состоянии при ~316°. При применении для покрытия смеси полиэтилена и парафина, последняя составляется из 60% полиэтилена (мол. вес не ниже 12 000) и 40% парафина. Нанесение таких смесей на поверхность бумаги обычно производится с помощью вращающихся валов. Последний метод нанесения дает более равномерное покрытие бумаги (и по краям) по сравнению с методом шприцевания. Приведены схемы покрытия по обоим методам. М. Б.

63393. **Двуокись титана как пигмент для мелованных бумаг. Берндт** (Titanium white as a pigment for coated papers. Berndt K.), Paper-Maker, 1954, Mid-Summer, 34, 36—38, 40, 42, 54 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 30910

63394. **Способ получения нового типа цветного гранитоля на упрочненной бумажной основе с воднокрасочным альбуминовым покрытием. Клупт Ф. Б., Перекальский Н. П.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 161—167

Приведена рецептура и технологич. режим изготовления нового типа цветного гранитоля (Г) на упрочненной бумажной основе с воднокрасочным альбуминовым покрытием, а также физ.-мех. показатели Г. Применяется Г как облицовочный материал. М. Ш.

63395. **Влагопоглощение кровельного картона. Рик, Рик-Вейсман** (Über die Feuchtigkeitsaufnahme der Dachpappe. Rick Anton W., Rick-Weismann), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, **6**, № 1, 26—28 (нем.)

Приведены данные о влагопоглощении кровельного картона и других покрытий при 80 и 100% относ. влажности. Б. Э.

63396. **Водонепроницаемость кровельных картонов. Рик** (Wasserdichtigkeit von Dachpappen. Rick Anton W.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, **5**, № 2, 50—51 (нем.)

Рекомендуется пересмотр германского стандарта DIN 52123. А. К.

63397. **Причины возникновения и устранение дефектов в покрытиях из кровельного картона (волнистость, морщины, пузыри и др.). Рик** (Ursachen, Vermeidung und Beseitigung von Wellen, Falten Blasen und anderen Mängeln bei der Eindeckung mit Dachpappen. Rick Anton W.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4**, № 7, 192—195 (нем.)

63398. **Отсасывающие гауч-валы, некоторые наблюдения об их работе и влияние на бумагу. Хендри** (Suction Gouch rolls-some observations on their performance and effect on the paper. Hendry I. F.), Tappi, 1955, **38**, № 9, A163—A166 (англ.)

Приведены результаты наблюдений за работой отсасывающих гауч-валов на трех бумагоделательных машинах при выработке жиронепроницаемых, прочных и туалетных бумаг (Б) на скорости от 150 до 240 *м/мин*, проведенных с помощью стробоскопа и высокоскоростной киносъемки. При наличии отсасывающего вала отсасываемая вода почти не попадает в насос, а отбрасывается из ячеек центробежной силой. Все отсасывающие валы дают теневую маркировку. Б, покидая гауч-вал, остается влажной над отверстиями рубашки вала и сухой в промежутках между ними. Сетка же, наоборот, остается сухой над отверстиями и сырой в промежутках между ними. Если Б, пройдя зону отсоса, остается на сетке, то она снова становится влажной, так как впитывает влагу, оставшуюся в порах сетки. Для удаления воды, остающейся в порах сетки и улучшения работы гауч-вала, предлагается установка дополнительного отсасывающего ящика на свободной ветви сетки после гауч-вала на быстроходных машинах с вакуум-пересасывающим устройством. С. И.

63399. **Сравнение работы роллов непрерывного и периодического действия. Боцца, Гизони** (Continuous versus discontinuous beaters. Bozza G., Ghisoni P.), Nuovo Cimento, 1954, **11**, Suppl., № 1, 1—16 (англ.)

Изложены теоретич. расчеты и построение (на их основе) кривых, характеризующих динамику процесса разработки волокнистых материалов в роллах непрерывного и периодич. действия, с практич. использованием результатов расчетов. Приведены сравнительные данные по механич. прочности бумаг, изготовленных из бумажной массы, размолотой в роллах непрерывного действия и с периодич. загрузкой. Разработка волокна в роллах непрерывного действия обеспечивает повышение сопротивления бумаги разрыву в направлении движения машины примерно на 5%, а в поперечном направлении движения полотна примерно на 20%. Отмечается экономия расхода рабочей силы и электроэнергии на 1 *т* бумаги. М. Б.

63400. **Усовершенствование конструкции прибора М. I. Т. для определения излома. Коэн, Уотсон** (Improving the performance of M. I. T. fold testers. Cohen W. E., Watson A. J.), Proc. Austral. Pulp and Paper Inds. Techn., Assoc., 1953, **7**, 54—67 (англ.)

В результате изучения работы четырех приборов для испытания бумаги на сопротивление излому типа М. I. Т. (Массачусетский Технологический Институт) в конструкцию последних внесен ряд изменений, обеспечивающих большую точность и воспроизводимость результатов определений, при снижении стандартных отклонений замеров ~на 20%. М. Б.

63401. **Прибор для определения электрической прочности конденсаторной бумаги. Шамсон А. С., Вайсман Л. М.,** Бум. пром-сть, 1956, № 4, 13—14

В основу прибора ЭП-1000, созданного сотрудниками Украинского НИИБ, положена электрич. схема для испытаний на пробой твердых диэлектриков, рекомендованная ГОСТ 6433-52 (Диэлектрики твердые). Основным элементом узла автоматики является тиратрон ТГ-2050. Прибор снабжен устройством, стопорящим ручку регулирования испытательного напряжения в момент пробоя образца бумаги и предотвращающим ее поворот. Прибор питается от сети переменного напряжения 220 *в*. Приведена электрич. схема прибора. А. Х.

63402. **Прибор для определения пригодности бумаги к печатанию. Коннелл** (The printing gage. Connell H. J.), Tappi, 1955, **38**, № 8, 460—467 (англ.)

Основной частью прибора является металлич. пластина (П), толщина которой точно соответствует высокой типографской печати. На верхней поверхности П имеются углубления-канавки (У), обеспечивающие наложение в них слоя краски определенной толщины от 0 до 0,025 *мм*. У делятся на 10 делений, каждое из которых соответствует изменению толщины слоя печатной краски на 0,0025 *мм*. П в качестве клише вставляется в небольшой печатный пресс, с последующим заполнением У печатной краской, снятием ее избытка подвижным шабером, наложением печати на образец

испытуемой бумаги (Б) и передачей нанесенной на образец печати, путем накатки на второй образец испытуемой Б (через 60 сек. после запечатывания первого). Величина «отмарки» на втором образце испытуемой Б служит мерилом ее способности к восприятию краски. «Отмарка» зависит от толщины нанесенного слоя печатной краски, которая легко определяется по шкале прибора. Прибором может быть также определено сопротивление Б выщипыванию. Метод определения может изменяться применительно к конкретным условиям работы: путем изменения времени выдержки нанесенной печати и переносом ее на второй образец Б, путем использования печатных красок различной вязкости, изменений температурных условий, изменений давления печати, скорости печатания, диаметра печатного валика и т. д. М. Б.

63403. **Вязкость, определенная с помощью падающего шарика, и структурная вязкость. К изучению состояния растворов вискозы. Шурц, Бартунек** (Kugelfallviskosität und Strukturviskosität. Ein Beitrag zur Kennzeichnung des Lösungszustandes von Viskosen. Schurz Josef Schurz, Bartunek Richard), Das Papier, 1956, **10,** № 5—6, 97—101 (нем.; рез. англ., франц.)

Показаны недочеты и источники ошибок при определении вязкости с помощью падающего шарика. Исследована возможность установления структурной вязкости макромолекулярных р-ров (каучука или нитроцеллюлозы) путем изменения величины падающего шарика. Изучена зависимость вязкости р-ров вискозы, измеренной указанным способом, от конц-ий NaOH. Установлено, что наименьшая структурная вязкость соответствует конц-ии NaOH равной 8%. Ю. В.

63404. **Применение фотографической техники при оценке поверхностной гладкости бумаг с покрытием. Кларк** (Application of photographic techniques in the evaluation of surface smoothness and coverage of coated papers. Clark Rassell L.), Tappi, 1955, **38,** № 7, 416—423 (англ.)

Для оценки гладкости покрытий бумаг обычно применяют лупу с 5—20-кратным увеличением, проводят испытание с помощью пресса Вандеркока, определяют профиль поверхности бумаги анализатором Браша, гладкость — аппаратом Бекка, прибором Чапмана или нанесением тонкой пленки типографской краски гибким лезвием по методу Донелли. Ценным дополнением к указанным выше методам являются фотомакрометрия и фотомикрометрия. В первом случае применяют увеличение меньше 25×, а во втором — больше 25×. С. И.

63405. **Определение латекса в бумагах с покрытием. Данфильд, Уотсон** (An approach to the analysis of latex in coated papers. Dunfield T. E, Watson W. H.), Tappi, 1955, **38,** № 5, 288—291 (англ.)

Бумага с покрытием обрабатывается горячей конц. HNO_3, в которой растворяется все, кроме каолина. Каолин отделяется от р-ра, прозрачный р-р охлаждается в течение 0,5 часа в бане со льдом и разбавляется водой, причем выпадает осадок (латекс). Кол-во этого осадка определяется по его объему после центрифугирования. Предполагается изучить применение данной методики к различным рецептурам и композициям. М. Н.

63406. **Бумажные вкладыши изоляторов. Исследования по контролю и оценке качества. Руст** (Paper bushing insulators. Investigations for quality control and testing. Rooste E. E.), J. Instn Engrs, Australia, 1953, **25,** № 10—11, 203—210 (англ.)

Описаны основные принципы определения пригодности бумаг различного композиционного состава для изоляционных бумажных вкладышей. Дан перечень аналитич. методов определения, характеризующих качество бумаг, используемых для изоляции. М. Б.

63407 Д. **Об исследовании гидратации полиморфных форм целлюлозы. Легран** (Contribution à l'étude de l'hydratation des formes polymorphes de la cellulose. Legrand C. Thèse Doctorat ès Sciences physiques, Paris, 1953), Chimie et industrie, 1954, **71,** № 3, 553 (франц.)

63408 Д. **Получение полуцеллюлозы непрерывным способом. Финдли** (Semichemical pulps by continuous methods. Findley Marshall E.— Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15,** № 9, 1578 (англ.)

63409 Д. **Исследование процесса прессования бумаг и картонов на двухвальных прессах. Новиков Н. Е.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. лесотехн. акад., Л., 1956

63410 П. **Обработка целлюлозного материала** (Treatment of cellulosic materials)[Procel Soc. An.] Австрал. пат. 163007, 9.06.55

Перед щел. варкой целлюлозный материал обрабатывают водяным паром, содержащим к-ту, летучую при т-ре обработки, причем обработку производят при атмосферном давлении и в условиях, при которых кол-во конденсирующейся на материале жидкости очень мало и не образует потоков конденсирующейся воды. Ю. В.

63411 П. **Варка целлюлозного материала.Ароновский, Летроп** (Cooking cellulosic material. Aronovsky S. I., Lathrop E. C.) Австрал. пат. 163174, 16.06.55

Целлюлозусодержащий материал варят в щел. водном р-ре при т-ре не выше 100°, в процессе нагрева подвергают его последовательным резким ударом без заметного разрыва или раздира целлюлозных волокон. Г. Б.

63412 П. **Предварительная обработка древесины для производства целлюлозы** (Procédé de traitement préliminaire du bois en vue de la fabrication de la cellulose) [Wikmanshytte Bruks Aktiebolag]. Франц. пат. 1031881, 26.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 21, 4965 (франц.)]

Для облегчения пропитки древесины (D) сульфитным варочным р-ром D, доставленную в произ-во, обрабатывают 10 час. (лучше 12—16 час.) паром при 80—100°, при атмосферном давлении и охлаждают водой. С обработанной таким способом D кора легко удаляется струей воды под давл. 15 *ати*. Ю. В.

63413 П. **Способ отбелки древесной массы. Спароу, Эберл, Бритт** (Method of bleaching mechanically disintegrated wood pulp. Sparrow Donald B., Eberl James J., Britt Kenneth W.) [Scott Paper Co.]. Пат. США 2707144, 26.04.55

Усовершенствование отбелки водорастворимым гидросульфитом (I) заключается в добавлении водорастворимого полифосфата (II) в древесную массу несколько позже введения I, причем I и II находятся в смеси с древесной массой в течение отбелки. М. Н.

63414 П. **Медноаммиачные растворы целлюлозы** (Cuprammonium cellulose solution) [Cellulose Fibers Inc.]. Австрал. пат. 163622, 14.07.55

Смесь из целлюлозы и ~от 2,1 до 2,7 молей щел. реагента, а также растворимого соединения меди, содержащего ~от 1,1 до 1,4 молей Cu, ~от 108 до 1800 молей воды и ~от 11,4 до 19 молей аммиака на каждый моль целлюлозы (для образования медноаммиачного комплекса) помещают в сосуд и затем создают зону сильного перемешивания внутри смеси с перенесением всех частей смеси быстро и повторно в зону перемешивания и из нее. Получают р-р, в основном не содержащий волокон. А. Я.

63415 П. **Получение эфиров целлюлозы и органической кислоты. Симор, Уайт, Плунгиан** (Preparation of organic acid esters of cellulose. Sey-

mour George W., White Blanche B., Plunguian Mark) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 512219, 26.04.55

Целлюлозный материал (I) в форме листов с влажностью $\geqslant 5\%$ перед этерификацией подвергают многоступенчатой предварительной обработке, прибавляют к I низшую алифатич. к-ту (II), напр. уксусную, а затем с промежутком не менее 2 мин. добавляют новое кол-во II (50—100 вес. ч.) или ее ангидрида, напр. уксусного, охлажденного до 10°, содержащего катализатор этерификации в кол-ве 5—15 ч. на 100 ч. I, после чего поддерживают т-ру смеси сначала 15—25° в течение 1—10 мин., затем 30—65° в течение 2—15 мин., причем листы I размягчаются и могут быть измельчены с миним. режущим усилием и поверхностным давлением. Ю. В.

63416 П. Способ получения оксиалкильных эфиров целлюлозы и крахмала. Бенедикт, Бродрик (Satt att framatälla hydroxialkyletrar av cellulosa och stärkelse. Benedict D. B., Broderick A. E.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Швед. пат. 150581, 05.07.55

Суспензию целлюлозы или крахмала в смеси органич. жидкостей, состоящей в основном из одной или нескольких органич. жидкостей с т. кип. $>65°$ (напр., углеводороды ряда бензола, алканы, алифатич. монокетоны или моноэфиры) и небольшого кол-ва алкоксиалканола с 1—4 атомами С в алкоксигруппе, обрабатывают, перемешивая при т-ре $\leqslant 50°$, в присутствии воды и едкой щелочи, окисью алкилена, содержащей 2—4 атома С. Полученные оксиалкильные эфиры целлюлозы или крахмала выделяют из реакционной массы. Б. Ф.

63417 П. Получение производного целлюлозы. Грасси (Preparation of cellulose derivative. Grassie Vernon R.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 511210, 22.03.55

Эфир карбоксиэтилцеллюлозы получают нагреванием суспензии целлюлозы в инертном органич. р-рителе с алкильным эфиром акриловой к-ты, напр. не менее 0,5 моля метилакрилата на гидроксил целлюлозы при т-ре не ниже 50°, в присутствии водн. р-ра сильной основной гидроокиси, или предварительной обработкой целлюлозы сильным основанием и последующей этерификацией щел. целлюлозы в указанных условиях. Ю. В.

63418 П. Способ обработки природной пробки. Гейсс (Verfahren zur Behandlung von Naturkorken. Geiss W.). Пат. ФРГ 900014, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6651 (нем.)]

Природную пробку пропитывают р-ром нитроцеллюлозы, причем в качестве р-рителя применяют смесь ацетона и метанола; р-ром пропитывают один или оба торца пробки. Пропитку осуществляют погружением в р-р, после чего удаляют излишек его и сушат. Обработанные пробки можно размачивать и стерилизовать H_2SO_3 без повреждения нанесенного слоя. Покрытие очень эластично и не разрушается при переработке в машинах. Ю. В.

63419 П. Получение солей карбоксиалкилцеллюлозы. Болинг, Милн (Production of salts of carboxyalkyl cellulose. Bauling Adrianus L., Milne David T.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2711407, 21.06.55

Для получения солей карбоксиалкилцеллюлозы (I) со степенью замещения 0,6—2,0 карбоксиалкильных групп на элементарное звено целлюлозы, I, содержащую 50—90% воды от веса влажной массы, смешивают при 20° в течение ~5 мин. с нейтрализующим агентом, взятым в кол-ве, достаточном для взаимодействия с карбоксилами I, растирают смесь до начала нейтр-ции, затем нагревают до такой т-ры и столько времени, чтобы произошла нейтр-ция и получился тонкоизмельченный продукт. Ю. В.

63420 П. Способ выделения органических веществ из отработанных сульфитных щелоков при помощи щелочной обработки (Verfahren zur Gewinnung von organischen massen aus Sulfitablauge durch alkalische Behandlung) [Celulózové a papiernické zavody na Slovensku]. Австр. пат. 176112, 25.09.53 [Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 21, 11736 (англ.)]

Отработанные сульфитные щелока, из которых сахара удалены брожением, обрабатывают NH_3 под давлением при т-ре выше 100° в течение 2—5 час. до тех пор, пока конц-ия NH_3 не достигнет 2—15%. Избыток отгоняют NH_3, удаляют $CaSO_3$, фильтрат подкисляют минер. к-той до pH 5—6, осажденные органич. в-ва отфильтровывают и перерабатывают на пластмассы, ванилин и т. п. Ю. В.

63421 П. Регенерационная система для черного щелока. Армакост (Black liquor recovery system. Armacost Wilbur H.) [Combustion Engineering, Inc]. Канад. пат. 505455, 31.08.54

Предлагается система регенерации тепла и химикатов, содержащихся в черном щелоке. Она состоит из: 1) башни испарения струйного типа с насадками, которые распыляют частично концентрированный черный щелок, 2) котла утилизатора, 3) печи для сжигания сгущенного щелока, 4) сепаратора для отделения твердых частиц из газов, 5) генератора ультразвука, создающего от 5 до 15 тысяч циклов в сек., а также средств подачи газов и щелока. Дается три варианта включения потока жидкости, газа и расположения генератора ультразвука в башне. С. Н.

63422 П. Проклейка бумаги. Хорси, Прайс (Paper sizing. Horsey Eleonor F., Price Donna) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 508807, 4.01.55

Проклеивающий состав состоит из разб. водн. эмульсии канифольного клея и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (I) со средней степенью замещения ~0,25—0,70. Преобладающее кол-во канифоли в эмульсии находится в свободной или в омыленной форме. В первом случае I входит в состав в кол-ве от ~3% до ~20% и во втором от ~3% до ~50% от общего веса канифоли и натрийкарбоксиметилцеллюлозы. М. Б.

63423 П. Дезинфекция бумажной массы. Дюшанж (Disinfection of paper pulps. Duchange Maurice H.) [Prochim. Soc. An.]. Канад. пат. 511432, 29.03.55

Для предотвращения образования микробных слизей при хим. способе получения целлюлозы добавляют 0,25—0,35 *кг* хлорида меркуриметоксиэтила (I) на 1 *т* сухой целлюлозы каждые 8 час; при механич. способе переработки прибавляют в те же сроки 0,2—0,25 *кг* I на 1 *т* сухой массы. Ю. В.

63424 П. Метод поверхностного покрытия бумаги кристаллическими саранами. Мик, Амли (Method of coating paper with crystalline sarans. Mick William F., Amley Oliver B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2716074, 23.08.55

Расплавленный кристаллич. саран непрерывно подают в зазор между двумя прессовыми валами и наносят равномерным слоем на поверхность бумажного листа. При выходе из пресса бумагу с расплавленным на ней слоем сарана быстро увлажняют с нижней поверхности листа с помощью спрыска, пока полимер еще аморфен, после чего бумага поступает в подогревательную камеру, где нагревается до 55° и выше (т-ра, при которой полимер быстро кристаллизуется) в течение времени, достаточного для кристаллизации. С. И.

63425 П. Способ повышения качества бумаги и получаемый продукт. Найлс (Process for improving paper and product. Niles George E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2712994, 12.07.55

Бумажное полотно из волокон древесной целлюлозы обрабатывают квасцами и 0,2—0,5 вес.% (считая на сухую целлюлозу в полотне) диспергируемого в воде продукта р-ции 100 вес. ч. таллового масла, канифольных масел, смоляных к-т или их смесей и 50—210 вес. ч. окиси этилена. Ю. В.

63426 П. Способ получения плиток из смеси волокон и стружек. Баслер (Verfahren zur Herstellung von Faser-Span-Gemischplatten. Basler Hermann). Австр. пат. 176675, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9187 (нем.)]

Волокнистую массу, содержащую грубо измельченный материал, напр. отходы стружек, после предварительного пропитывания связующими материалами, напр. 20% искусств. смолой, лаками или высыхающими маслами, подвергают горячему прессованию. Берут 20—70% грубо измельченного материала при степени помола смеси 18—40°, в частности 20—25° Шоппера-Риглера. Ю. В.

63427 П. Способ получения легких строительных плит или других строительных деталей из целлюлозных материалов в смеси с цементом или другими минеральными связующими средствами (Verfahren zur Herstellung von Leicht-bauplatten oder anderen Bauformteilen aus Zellulosefasern aufgebauten Stoffen in Mischung mit Zement oder anderen mineralischen Bindemitteln) [Federativna Narodna Republika Jugoslavija — Savet za gradjevinske poslove Vlade FNRJ] Пат. ФРГ 878919, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2514 (нем.)]

Древесную шерсть или какой-либо другой материал из целлюлозного волокна кипятят в воде в течение 15—20 мин., смешивают с цементом или каким-либо другим подобным ему связующим средством и формуют в плиты или другие стройдетали. Г. Б.

См. также: 61475, 61629—61633, 61732, 61910, 61917, 62005, 62700, 63208, 63211, 63285, 63335, 63486, 63512, 63522, 63956, 63993, 64018, 64019, 64034; 18148Бх

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

63428. Техническое развитие и хозяйственное значение искусственных волокон. Кларе (Die technische Entwicklung und die wirtschaftliche Bedeutung der künstlichen Fasern in Gegenwart und Zukunft. Klare Hermann), Wiss. Ann., 1955, **4**, № 4, 201—215 (нем.)

Обзор. Г. С.

63429. Получение и свойства терилена. Хельд (Herstellung und Eigenschaften von Terylene. Held F.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 405—409. Extr.— «Neue Züricher Ztg.», Beilage «Technik», 1954, № 32, (1)/33(2) (нем.)

Промышленный полиэтилентерефталат — «терилен» с вязкостью расплава ~100 пуаз получают переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем. Терефталевую к-ту получают на современных установках с выходом ~90% путем одноступенчатого окисления *п*-ксилола HNO_3 в присутствии Hg-катализатора; *п*-ксилол выделяют из смеси изомеров кристаллизацией при —60° из р-рителя с применением непрерывного процесса. Сравнительные показатели волокна терилен, найлона, вискозного волокна и хлопка следующие: уд. вес. 1,38; 1,14; 1,52; 1,32, прочность в сухом состоянии (*г/денье*) 5—7; 5—7; 2; 3—4, разрывное удлинение (%) 10—25; 15—25; 20; 7—8, модуль упругости (*г/денье*) 120; 45; 65; 55, прочность (*г/денье*) после прогрева при 150° в течение 72 час. 4,5; 1,6; 0,6; 1, после прогрева в течение 500 час. 3,2; 0; 0; 0, прочность (*г/денье*) после 1000 час. экспозиции в атмосферных условиях 1,5; 0,2; 0; 0,4, поглощение влаги (%) при относительной влажности воздуха 75% 0,4; 4—6; 11; 8—10. Ткани из терилена характеризуются высокой стабильностью формы: — после увлажнения у тканей из терилена сохраняется 85% складок, из орлона 85%, хлопка 20%, из вискозного волокна 5%. У пленок из терилена при т-ре 25° и 150° соответственно tgδ при 60 *гц* 0,5; 0,6, при 10^6 *гц* — 1,6; 2,0, уд. объемное сопротивление $>2 \cdot 10^{15}$ *ом.см*; $7 \cdot 10^{13}$ *ом. см*. Л. П.

63430. Использование искусственного волокна ардил в текстильной промышленности. Хиль-Монтеро (El ardil en el futuro de las fibras textiles. Gil Montero J.), Rev. industr. y fabril, 1955, **10**, № 105, 318—319 (исп.)

Белковое искусств. волокно ардил получают из плодов очищенного от скорлупы земляного ореха *Arachis hypohea*, содержащего в среднем 24% белка. Обезжиренную массу обрабатывают разб. щелочью, вязкий р-р продавливают через фильеры в ванну, содержащую H_2SO_4, HCOH, NaCl или квасцы. Волокно близко по свойствам к шерсти, хорошо окрашивается; применяется главным образом в смеси с натуральной шерстью или хлопком, а также для изготовления войлока. Г. К.

63431. Исследование методов улучшения эластических свойств винилона. (II). О зависимости между эластичностью, растяжением и горячей обработкой винилона. (III). О влиянии обработки формальдегидом на эластичность винилона. Мори, Танака (IV). Эластичность волокон из поливинилового спирта после ацеталирования различными альдегидами. Сакурада, Мори, Танака, Сакураи, Ясутакэ (V). Некоторые свойства волокна из поливинилового спирта, обработанного нонилальдегидом (винилон N) и ацеталированного смесью нонила- и формальдегида. Мори, Танака, Сакураи, Накамура (ビニロンの彈性度向上に關する研究．第2報.延伸及び熱處理とビニロン.の彈性度との關係.第3報.ルマール化反應とニロンの彈性に就て．森昇，田中毅・第4報.各種のアルデハイドによるアセタール化纖維の彈性度.桜田一郎，森昇，田中毅，桜井潔，安武侑.第5報．ノナール化纖維の一,二の性質及びノナール化とホルマール,ルによる混合アセタｌル化纖維について．森昇，田中毅桜化井潔，中村尙史），纖維學會誌， Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 8, 459—464; № 9, 526—530; № 10, 591—594 (япон.; рез. англ.)

Часть II. Эластичность волокна из поливинилового спирта (I), прошедшего горячую обработку, значительно выше эластичности винилона (волокно из I, обработанное HC_2O после термообработки) и не зависит от растяжения. Хотя влияние т-ры термообработки на эластичность волокна из I незначительно, эластичность винилона высока при невысоких т-рах термообработки. При данной величине растяжения эластичность винилона не зависит от способа растяжения.

Часть III. При степени ацеталирования, равной 10 мол. %, эластичность винилона резко снижается дальнейшее повышение степени ацеталирования не отражается на эластичности волокна. Эластичность волокна из I, обработанного CH_2O при низких т-ре и конц-ии H_2SO_4, незначительно отличается от эластичности обычного винелона. Релаксация в горячей воде до или после обработки CH_2O не повышает эластичность винилона.

Часть VI. Сравнивалась эластичность волокон из поливинилового спирта, прошедшего ацеталирование CH_2O (обычный винилон), хлорацетальдегидом (винилон С), ацеталилмоносульфидом ацеталила (винилон S), бензальдегидом (винилон В) и диметилноналем (винилон N). Во всем диапазоне удлинений винилон N и винилон S характеризуются наибольшей степенью эластичности.

До 5% удлинения винилон В обладает высокой эластичностью, но при более высоких удлинениях его эластичность ниже, чем у обычного винилона. Наименьшей эластичностью обладает винилон С. Эластичность всех волокон повышается при растяжении.

Часть V. Винилон N обладает высокой эластичностью, но недостаточно удовлетворительной термостойкостью в сухом и мокром состоянии; величина приемлемой степени ацеталирования сравнительно невелика. Этот недостаток может быть устранен обработкой CH_2O до или после ацеталирования нонилальдегидом; эластичность обработанного таким образом волокна выше эластичности обычного винилона. Часть I см. РЖХим, 1955, 20187. А. Р.

63432. Получение ацетатного волокна ацетилированием вискозного шелка парами уксусного ангидрида. XV. О проникновении раствора катализатора в волокно. XVI. Вытеснение жидкости, содержащейся в волокне. XVII. О начальной скорости ацетилирования. XVIII. Уравнения скорости ацетилирования. XIX. Механизм ацетилирования с катализатором серной кислотой. XX. Ацетилирование волокна после предварительной обработки его раствором NaOH. XXI. Механизм процесса ацетилирования при применении солей в качестве катализатора. Сакурада, Сакагути (ビスコース法人造纖維の氣相法酢化による酢酸人造纖維の製造. 第15報. 前處理の纖維內部への浸入について. 第16報. 纖維含有液の他の溶劑蒸氣による置換. 第17報. 酢化反應の初期速度. 第18報. 酢化反應の速度式. 第19報. 硫酸觸媒による酢化反應の機構. 第20報. 苛性ソーダ前處理を行つた時の酢化. 第21報. 鹽類觸媒による酢化反應の機構・櫻田一郎, 坂口康義), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 12, 597—600, 600—603, 1955, **11**, № 2, 54—62; № 3, 112—119 (япон.; рез. англ.)

Часть XV. Исследовалась предварительная обработка вискозного шелка р-рами H_2SO_4. При низкой конц-ии H_2SO_4 избирательно абсорбируется волокном из водн. р-ров. Ниже некоторой конц-ии H_2SO_4 изменение конц-ии и продолжительность предварительной обработки значительно влияют на скорость ацетилирования. Если метанол, метилацетат или этилацетат использовать как р-ритель, то процесс ацетилирования протекает также быстро, как и с водой, однако волокна значительно повреждаются.

Часть XVI. При вытеснении воды, содержащейся в волокне, парами $(CH_3CO)_2O$, внутренняя структура целлюлозных волокон мало влияет на скорость и степень замещения. Степень замещения зависит от природы жидкости, содержащейся в целлюлозе, паров, вытесняющих жидкость из волокна, и т-ры. Повидимому, существует связь между степенью замещения и сродством парообразного в-ва к волокнам.

Часть XVII. Начальная скорость ацетилирования вискозного шелка парами $(CH_3CO)_2O$ мала и характер исходного волокна и предварительной обработки щелочью и конц-ия H_2SO_4 почти не оказывает влияния на начальную скорость р-ции. Скорость вытеснения жидкости, которой пропитано волокно $[(CH_3CO)_2]$ является более важным фактором на этой ступени р-ции.

Часть XVIII. Обсуждаются типы р-ций ацетилирования целлюлозного волокна с сохранением волокнистой структуры и теоретически выводятся ур-ния скорости ацетилирования.

Часть XIX. В этом случае механизм является сложным и начальная скорость ацетилирования определяется скоростью хим. р-ции и скоростью диффузии $(CH_3CO)_2O$ в волокно. При высоких конц-иях катализатора скорость диффузии, повидимому, является главным фактором.

Часть XX. Вискозный шелк обрабатывался 10%-ным р-ром NaOH при 20° и затем ацетилировался в гетерог. среде. После такой предварительной обработки облегчалось смачивание волокна $(CH_3CO)_2O$.

Часть XXI. В качестве катализаторов применялись $ZnCl_2$ и $ZnSO_4$. Механизм этой р-ции сложный и тип р-ции изменяется в зависимости от условий проведения процесса — конц-ия катализатора, т-ра р-ции и т. д. При соответствующих условиях проведения процесса р-ция ацетилирования протекает по ур-нию первого порядка. Часть XIV см. РЖХим, 1956, 59957. А. Я.

63433. Исследование структуры вискозного волокна. Мейбек, Иванов, Шнейдер (Contributo allo studio strutturale delle fibre di raion viscosa. Meybeck J., Iwanow N., Schneider R.), Tinctoria, 1953, **50**, № 11, 421—424 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 49010

63434. Выделение и исследование ориентированного поверхностного слоя полиамидных волокон. Швертассек (Versuche über den Nachweis und die Isolierung der Außenhaut an Polyamidfasern. Schwetassek Karl), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, **5**, № 11, 493—497 (нем.); Textil, 1954, **9**, № 10, 293—295 (чеш.)

Полиамидные волокна подвергались обработке разб. H_2SO_4, вызывающей растворение и набухание различных слоев волокна с различной скоростью. Подбирая конц-ию H_2SO_4 в р-ре, можно подобрать условия, позволяющие наблюдать отдельные слои волокон под микроскопом. Оптимальной конц-ей оказалась 26,9% H_2SO_4, в которой набухание различных слоев происходит с различной скоростью и под микроскопом ясно видны ориентированные слои в волокне. Под микроскопом удается отделить от основной массы волокна поверхностный ориентированный слой толщиной $\sim 2{,}2\mu$. Внутренние слои волокна полностью растворяются в H_2SO_4 определенной конц-ии, тогда как поверхностный слой остается видимым под микроскопом. Приведено 10 микрофотографий набухших полиамидных волокон и поверхностных пленок, снятых с этих волокон. А. П.

63435. Микроморфология синтетических волокон. Исингс (Micromorphology of synthetic fibres. Isings J.), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 969, 490—491 (англ.)

Микроскопические исследования, проведенные с помощью поляризационного и фазоконтрастного микроскопа при усталостных испытаниях на кручение, показали, что синтетич. волокна характеризуются неравномерной структурой, наличием малых частиц, или изотропных, или обладающих пониженным двулучепреломлением по сравнению с основной частью волокна и расположенных под различными углами к оси волокна. Наличие подобных, различно ориентированных частиц приводит к различной плотности отдельных участков волокна и к фибриллярному разделению волокна при кручении, что, в свою очередь, приводит к снижению его прочности. Фибриллизация, а следовательно, и падение прочности волокна уменьшается в случае равномерного поверхностного слоя. Описана форма частиц, характерная для найлона, терилена, орлона, акриловых волокон и волокон из поливинилового спирта. А. Р.

63436. Эластические и оптические свойства целлюлозных волокон. Врис (Elastic and optical properties of cellulose fibres. Vries H. de), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 969, 489, 490 (англ.)

Определяли динамич. модуль эластичности и двулучепреломление различных образцов вискозного и ацетатного волокна в зависимости от величины растяжения. Для определение двулучепреломления был применен метод, основанный на спектрографич. анализе диффрак-

ции луча, проходящего через исследуемое волокно. Описана установка, примененная для оптич. исследований. Установлено, что двулучепреломление с увеличением растяжения возрастает почти линейно; чем выше модуль волокна, тем больше его двулучепреломление. А. Р.

63437. **Наблюдения в процессе носки и стирки белья из синтетических волокон. Фиртель** (Beobachtungen beim Tragen und Waschen von Wäsche aus vollsynthetischen Fasern. Viertel O.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 10, 1042—1046 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Wäscherei — techn. und — chem., 1955, № 6, 393—396 (нем.)

Проведенные исследования по стирке изделий из перлона показали, что для увеличения продолжительности носки перлоновые чулки следует стирать в умягченной воде. Белое белье из перлона принимает в процессе носки желтоватый или сероватый оттенок, который не исчезает и при стирке. Носка приводит к растрепыванию и образованию ворсистой нити. В верхнем белье сильно загрязненные места (воротник, манжеты) не отмываются дочиста, так как перлон прочно удерживает кожный жир; поэтому верхнее белье из перлона следует мыть каждый день. Белое белье из перлона следует стирать с применением спец. моющих средств. Ткани, содержащие перлон, принимают серый цвет, так как при стирке сильно загрязненных изделий перлон поглощает из стиральной ванны кожный жир, грязь и некоторые красящие в-ва. Этого не наблюдается у полиэфирных (терилен) и полиакрилонитриловых (ПАН) волокон. Волокно ПАН при стирке желтеет, что является результатом действия щелочей. В результате стирок терилен не изменяется, перлон и ПАН свойлачиваются. Т-ра стирки изделий из синтетич. волокон должна быть $\leqslant 50°$; особенно тщательно следует следить за т-рой при стирке окрашенного белья из перлона. При барабанной стирке наблюдается расщепление полиакрилонитриловых волокон на фибриллы. Вышивка и шитье толстыми нитями и иглами приводит к повреждению изделий из перлона при носке и стирке. А. Р.

63438. **Ускоренные способы определения степени старения текстильных материалов. Бак** (Accelerated ageing tests for textile fabrics. Back Pauline Beery), Text. J. Australia, 1955, **30**, № 9, 1122, 1124 (англ.)

Краткие сведения о разработанных институтом Эллен. Х. Ричардс (Пенсильвания, США) способах определения прочности текстильных материалов из вискозного и ацетатного шелка к свету, атмосферным газам, влаге, поту, нагреванию, трению, стирке и т. д Библ. 24 назв. А. В.

63439. **Брак, возникающий при изготовлении тканей из синтетического и искусственного волокна. Бланксарт** (Accidentes de fabricación y defectos especificos en la manufacture de las fibras artificiales y sintéticas. Blanxart Daniel). Ingenieria textil, 1955, **22**, № 112, 11, 13—15, 17, 19 (исп.)

Рассмотрены некоторые специфич. дефекты вискозного волокна, ацетатного шелка, а также найлона, не связанные, как правило, с качеством сырья или процессом изготовления самого волокна. Местные перенапряжения нитей искусств. волокна, возникающие чаще всего за счет ненормальной работы отдельных деталей ткацкого станка, снижают их гибкость, вызывают повышенный блеск, что приводит к появлению зебристости на ткани и к замедленному или неоднородному поглощению красителя при окраске. Чувствительность вискозных волокон к ударным нагрузкам зачастую является причиной разрыва нитей в процессе изготовления тканей, если эти нагрузки имеют место. Аппретирование вискозного волокна желатиной часто приводит к оптич. дефекту ткани за счет неравномерного распределения ее на нити. Указана возможность поражения вискозного волокна червем-древоточцем и некоторыми видами долгоносика. Местные перенапряжения нитей найлона приводят к аналогичным дефектам, что и в случае вискозного волокна, а также к сморщиванию ткани. Рекомендуемые условия работы с найлоном: т-ра 20° при относительной влажности воздуха 70%. Высокая влажность приводит к повышенному растяжению найлона. Г. К.

63440 П. **Смешанные полиамиды** (Interpolyamides) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 164121, 28.07.55

Патентуется метод получения смешанных полиамидов, применяемых для изготовления волокон, на основе гексаметилендиамина и эквимолярного кол-ва смеси адипиновой и себациновой к-т. Содержание адипиновой к-ты в смеси к-т равно 68—90 вес. %. Волокна на основе указанных полиамидов применяются также для изготовления сетей и медицинских целей. Б. К.

63441 П. **Способ приготовления наполнителей. Шюрман, Хольц, Вагнер** (Verfahren zur Herstellung von Füllmaterialien, insbesondere für Polsterzwecke. Schürmann Max-Otto, Holtz Detlef Johann, Wagner Helmut) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 900522, 28.12.53; 913616, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8291 (нем.)]

Приготовление наполнителей из способных к набуханию искусств. волокон (гидратцеллюлозных, из производных целлюлозы, из полимеризационных или поликонденсационных полимеров) включает кручение набухшей одиночной нити, сушку крученых нитей и штапелирование их на любой стадии процесса. Согласно дополнительному пат. 913616 набухшие нити с небольшой круткой пропитывают растворимой феноло- или мочевиноформальдегидной смолой, докручивают и сушат. Рекомендуется применять свежесформованные нити. А. В.

63442 П. **Растворы полиакрилонитрила** (Polyacrylonitrile solutions) [Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 163750, 14.07.55

Для получения прядильного р-ра сополимера, содержащего $\geqslant 80$вес.% акрилонитрила, в качестве р-рителя применяется смесь из воды, одной или более смешиваемых с водой алифатич. жидкостей, одной или более хорошо растворимых в воде солей (солей HCNS и щел. или щел.-зем. металлов). Соль или соли составляют 35 вес.% от смеси р-рителей. Алифатич. жидкости имеют 6 атомов С в молекуле и одну спиртовую ОН-группу. Б. К.

63443 П. **Извитые полиакрилонитрильные волокна** (Crinkled polyacrylonitrile yarns) [Textile and Chemical Research Co. Ltd]. Австрал. пат. 165554, 27.10 55

Производство извитого полиакрилонитрильного волокна включает прядение полимера, содержащего $\geqslant 85\%$ акрилонитрила, в водн. р-р р-рителя полимера и соли, содержащей высокогидратированный ион, при 15—40°, промывку волокна и сушку без натяжения. А. В.

63444 П. **Адгезия резины к вискозному шелку** (Bonding rubber to rayon) [Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 162542, 5.05.55

Процесс произ-ва вискозного шелка с повышенной адгезией к резине, включающий введение в вискозный р-р при помощи инжектора непосредственно перед прядением водн.-щел. р-ра смолы конденсационного типа на основе резорцина и формальдегида, взятых в молярных соотношениях соответственно 1 : 1,3 — 1 : 3,5. Молярное соотношение резорцин : NaOH

колеблется от 1 : 1,0 — 1 : 3,5. Прядение осуществляется в водн. осадительную ванну. А. В.

63445 П. **Нанесение покрытий на целлофан и другие подобные материалы. Россер** (Coating cellophane and the like. Rosser Charles M.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2699406, 11.01.55

Процесс обработки неволокнистой, гидрофильной целлюлозной пленки, заключающийся в пропитке пленки термореактивной, предварительно конденсированной меламиноформальдегидной смолой в присутствии небольшого кол-ва глюконовой к-ты, пластификации и нейтр-ции пленки пропусканием ее через водн. среду, содержащую пластификатор для пленки и небольшое кол-во щел. соединения из группы щел. металлов. Е. Х.

См. также: 61709, 61721, 62054, 62920, 63093, 63209, 63227, 63387, 63403, 64052

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

63446. **Масло семян** *Bombax sessile* **и** *Lupinus termis*. **Гриндли, Акур** (The seed oils of *Bombax sessile* and of *Lupinus termis*. Grindley D. N., Akour A. A.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 8, 461—465 (англ.)

Изучены свойства и состав масел из семян *Bombax sessile* (Benth.) Baxh. и *Lupinus termis* Forsk. При анализе семян найдено (для *B. sessile* и *L. termis*, соответственно) вес 100 шт. семян 175,7 *г* и 40,77 *г*, содержание в ядре (в %) масла 43,64; 9,13; протеинов 16.67; 34,79; влаги 4,76; 7,51; золы 3,19; 2,88; клетчатки 0,37; 3,06; углеводов (по разности) 31,37; 42,63. Характеристика масел, полученных экстракцией петр. эфиром (*B. sessile* и *L. termis*, соответственно): цвет светло-желтый; темнокоричневый; $n^{40}D$ 1,4604; 1.4686; свободных жирных к-т (считая на олеиновую) 0,80%; 0,74%; ИЧ 49,89; 102,78; число омыления 196,7; 179,3; кислотное число 1,59; 1,48; родановое число 42,90; 77,49; неомыляемых 0,82%, 3,48%. Состав жирных к-т (в %): линоленовой —; 6,80; линолевой 8,54; 23,40; олеиновой 40,80; 52,59; насыщ. к-т C_{16} — C_{18} 50,66; 11,33; насыщ. к-т C_{20}—C_{24} —;5,88. Масло *B. sessile* напоминает по составу пальмовое масло, а *L. termis* — масло семян сем. *Papilicenaceal*. Н. Л.

63447. **Свойства масла семян двух дикорастущих растений — гулявника** (*Sisymbrium sinapistrum* Crantz) **и коровяка** (*Verbascum thapsus* L.). **Гуде** (Die Eigenschaften der Samenöle zweier Ödlandpflanzen (*Sisymbrium sinapistrum* Crantz, und *Verbascum thapsus* L. Gude H.), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 2, 46—47 (нем.)

Семена гулявника (*Sisymbrium sinapistrum* Crantz) и коровяка (*Verbascum thapsus* L.), дающие сбор 9 и 5 центнеров с гектара, соответственно, содержат >30% масла с иодным числом ~140. Эти масла принадлежат к числу полувысыхающих. В. У.

63448. **Влияние сорта, места произрастания, старения и повреждений от мороза на содержание сезамина, сезамолина и сезамола в масле семян кунжута. Бероза, Кинман** (Sesamin, sesamolin, and sesamol content of the oil of sesame seed as affected by strain, location grown, ageing, and frost damage. Beroza Morton, Kinman Murray L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 6, 348—350 (англ.)

Состав кунжутного масла генетически различных образцов колеблется в широких пределах. Содержание сезамина заметно колеблется и при повреждении семян. Кунжутное масло, хранившееся при ~38°, прогоркает через 2—3 месяца, при этом уменьшается содержание сезамина и сезамолина и изменяется УФ-спектр. Содержание сезамола при хранении увеличивается, особенно в прогорклом масле. Под действием мороза заметно уменьшается в масле содержание сезамина и сезамолина. Г. М.

63449. **Исследования изменения содержания жиров в сорговых и кукурузных ростках во время их хранения. Линдеман** (Untersuchung über die Veränderung des Fettgehaltes von Milo- und Maiskeimen während der Lagerung. Lindemann E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 18, 473—474 (нем.)

Установлено, что при хранении зародышей сорго происходит значительное уменьшение в них жиров, определяемых экстракцией петр. эфиром, и не столь заметное при экстракции этиловым эфиром. Это явление объясняется самоокислением и осмолением масла зародышей сорго, подтверждаемое и уменьшением иодных чисел при хранении зародышей, и меньшей потерей жиров в них при хранении в атмосфере азота. В зародышах кукурузы значительного снижения в содержании жиров при их хранении не обнаружено как при определении с петр., так и с этиловым эфиром. См. РЖХим, 1954, 49124. А. Е.

63450. **Снижение стоимости производства оливкового масла путем рационального использования пара. Джустиниани** (Abbassamento dei costi di produzione nell'estrazione dell'olio dalle sanse con razionale sfruttamento del vapore. Giustiniani Sebastiano), Calore, 1955, **26**, № 11, 492—502 (итал.)

Применение технологич. схемы обработки оливок с введением в экстракторах водяного пара сверху привело к значительному сокращению времени процесса экстрагирования масла, а следовательно, к увеличению производительности (~200%). Примененные способы рекуперации р-рителя (CS_2) позволили снизить расход пара с 80 *кг* на 100 *кг* оливок (при введении пара в экстракторах снизу) до 56,5 *кг* на 100 *кг* оливок. А. М.

63451. **Экстракция гранулированного хлопкового жмыха. Андерсон, Мак-Каббин** (Solvent extraction of granular cottonseed cake. Anderson Earl T., McCubbin Keator), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 475—477 (англ.)

Описана экстракция гранулированного хлопкового жмыха в ротационном экстракторе. Путь паров р-рителя в этом экстракторе исключает из схемы емкость для р-рителя, насос и расходомер, подогреватель для р-рителя, шротоловушку и много внутрицеховых трубопроводов, а также позволяет максимально использовать интенсивность экстракции, так как процесс протекает при т-ре кипения р-рителя. В. Б.

63452. **Новая маслоэкстракционная установка в Бромборо (Англия). Гриндрод** (New solvent oil extraction plant at Bromborough. Grindrod John), Fluid Handling, 1954, № 50, 61—62 (англ.)

Описана установка, оборудованная вертикальным ковшевым экстрактором. Прессовое масло для освобождения от грубых примесей проходит через наклонный вращающийся барабан, покрытый мелкой сеткой из нержавеющей стали, просасывается через редко плетеную ткань вращающегося вакуум-фильтра и прокачивается через фильтрпресс с густо плетеной тканью. В. Б.

63453. **Загрязнения соапстока. Смит** (Impurities in soap stock. Smith Paul I.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **65**, № 6, 73 (англ.)

Загрязнения соапстока бывают двух типов: а) механич. загрязнения исходных жиров или масел, напр. песок, древесный сор и т. д. и б) загрязнения органич. происхождения. Это нежировые, труднорастворимые

в жирах сопутствующие им в-ва. Соапстоки могут быть получены без указанных загрязнений при спец. предварительной обработке масел главным образом фильтрацией и обработкой перегретым паром в вакууме. А. З.

63454. **Изучение фармацевтических и других технических продуктов, получаемых из икры горбуши.** **Кайт** (Study of pharmaceutical and other industrial products from salmon eggs. Kyte Robert M.), Commerc. Fisheries Rev., 1955, **17**, № 2, 14—15 (англ.)

Исследован состав жира, содержащегося в икре горбуши (*Oncorhynchus gorbuscha*) и сопоставлен с составом жира *Alosa menhaden*, говяжьего жира, хлопкового и соевого масел. Жир икры горбуши содержит большое кол-во высоко ненасыщ. алифатич. к-т с 20 и 22 атомами С (31,1 и 14,7%, соответственно). Среднее число двойных связей у C_{20} к-т 3,65 и у C_{22} к-т 5,90. Масло, составляющее $\sim 1/3$ общего кол-ва липидов (13,2%) в икре, легко извлекается простым методом: растертая икра смешивается с теплым р-ром поваренной соли, масляная фаза отделяется декантацией и очищается центрифугированием. В. У.

63455. **Кристаллические комплексы мочевины с природными жирами. V. Введение в изучение дробного разделения компонентов кашалотового жира** (*Physeter macrocephalus*). **Фьестас-Рос-де-Урсинос, Васкес-Ронсеро, Алонсо-Лопес, Мартинес-Морено** (Complejos cristalinos de urea con las substancias grasas. V. Iniciacion del estudio del fraccionamiento de los components del aceite de cachalote (*Physeter macrocephalus*) por medio de estos compuestos Fiestas Ros de Ursinos J. A., Vazguez Roncero A., Alonso Lopez L., Martinez Moreno J. M.), An. Real Soc. española, fís, y guím, 1953, **49(B)**, № 9—10, 645—648 (исп.)

При взаимодействии бензольного р-ра продажного кашалотового жира с мочевиной (I) из р-ра, в форме кристаллич. комплексов с **I**, выпадают воски как насыщ., так и содержащие одну двойную связь. Более ненасыщ. воски и глицериды не образуют комплексов с **I**. Если провести омыление жира и обрабатывать **I** отдельно омыленную и не омыленную части, то в состав кристаллич. комплекса могут входить насыщен. к-ты и спирты и ненасыщ. к-ты и спирты с одной двойной связью. Более насыщ. к-ты и спирты комплексов не образуют и благодаря этому может быть проведено разделение этих двух классов в-в. Авторы указывают преимущества данного технологич. процесса перед методом Хилдича и Ловерна (J. Soc. Chem. In., 1928, **47**, 105Т; 1929, 48, 358Т, 365Т). Ф. Б.

63456. **Возможности дальнейшей обработки масел путем расширения производства и осуществления промышленного производства амидов жирных кислот.** **Наваши, Калочаи** (Olajok továbbfeldolgozásának lehetöségei gyártás kibövítésével és a zsirsavamidok ipari gyártásának megvalósitásával. Nánási Pál, Kalocsai György), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, **4**, № 2, 2—4 (венг.)

63457. **Разделение жирных кислот образованием комплекса с мочевиной и кристаллизацией амидов.** **Ачая, Балига, Салеторе, Захир** (Separation of fatty acids through urea-adduct formation and amide crystallization. Achaya K. T., Baliga B. P., Saletore S. A., Zaheer S. H.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) **14**, № 7, B348—B354 (англ.)

Изучалось разделение жирных к-т (ЖК), выделенных из арахисового, хлопкового, льняного, касторового и дегидратированного касторового масел. Испытания проводились с ЖК, их метиловыми эфирами и амидами. Для разделения применялись р-ры мочевины (I) в метаноле, в 80—85—90%-ном этаноле, насыщ. водн. р-ры **I** и кристаллич. **I**. Наибольшая селективность достигается с р-ром **I** в метаноле, особенно для смесей с большим кол-вом ненасыщ. ЖК, напр., для льняного масла. Применение **I** в 80%-ном р-ре этанола, насыщ. водн. р-ра и кристаллич. **I** показывает примерно одинаковую, уменьшенную по сравнению с метанольным р-ром селективность. Употребление для разделения вместо свободных ЖК метиловых эфиров, полученных из льняного масла и смеси рицинолевой, линолевой и олеиновой к-т, также показало уменьшение селективности при разделении. Кристаллизация амидов ЖК (Щербюлье, Ландольт, Helv chim. acta, 1946, **29**, 1438) из этанола и CH_3COCH_3 показала меньшую селективность, чем при образовании комплексов с **I** и кристаллизацией свинцовых солей при низкой температуре. Н. С.

63458. **Синтетический тримиристин.** **Суареш-Котинью** (Trimiristina sintética. Soares Coutinho Waldemiro), Rev. quim. e farmac., 1954, **19**, № 1, 11—14 (порт.)

Чистую миристиновую к-ту получают омылением масла из семян *Virola surinamensis* и *V. sebifera*, семейства *Myristicaceae*, с последующим разложением мыла серной к-той и разгонкой в вакууме. Показано, что для получения тримиристина оптимальными условиями являются: 9 ч. к-ты на 1 ч. чистого, перегнанного глицерина, 5% Zn-миристата в качестве катализатора и нагревание при 200° в течение 150 мин. Описана аппаратура для заводского синтеза и технологич. процесс. З. Б.

63459. **Фильтрация глицериновых вод и глицерина.** **Спинов Р. И., Шкуропатова З. И.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 33—35

Описаны конструкции фильтров для глицериновой воды (ГВ) и глицерина, разработанные на Запорожском масложировом комбинате. Нейтрализованная ГВ подается насосом на вакуум-фильтр, а из него в выпарной аппарат. Кол-во подаваемой ГВ и поддержание уровня в выпарном аппарате регулируются автоматически (приведена схема). Корпус фильтра выполнен из листовой стали толщиной 5—6 *мм*, фильтрующий барабан изготовлен из металлич. прутьев диам. 10 *мм*. Сверху барабан обтягивается в два слоя фильтртканью. Поверхность фильтрации 2 $м^2$. Барабан крепится на полом валу, через который выводится фильтрованная глицериновая вода. Ф. Н.

63460. **Определение иодного числа в растительных маслах.** **Убальдини, Капицци-Майтан** (Sulla determinazione del numero di iodio negli oli vegetali. Ubaldini I., Capizzi Maitan F.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 12, 943—945 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описана новая, ускоренная методика определения иодного числа (ИЧ) в растительных маслах (М). Навеску 0,15—0,25 *г* М (если его ИЧ$\leqslant$100—120) или 0,10 *г*, при более высоких ИЧ (льняное масло и подобные ему), растворяют в 15—20 *мл* CCl_4 в колбе с притертой пробкой и затем прибавляют 30 *мл* 0,1 н. J_2 в CCl_4 и 15 *мл* 3%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Hg$ в лед. CH_3COOH. Полученный р-р оставляют на 10 мин. в темном месте при 20° (в случае льняного или подобных ему масел до 1 часа). По истечении этого времени прибавляют 75 *мл* 7,5%-ного водн. р-ра KJ, перемешивают и избыток иода оттитровывают 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Параллельно ставят глухой опыт. Методика была применена к 15 образцам разных масел одновременно с известными методиками; полученные результаты удовлетворительно совпадают. А. М.

63461. **Практическое и теоретическое значение экспресс-методов определения иодного числа.** **Ружичка** (Praktische und theoretische Auswertung

der Jodzahlschnellmethode. Ruzickzka Walther), Prakt. Chem., 1953, **4,** № 1, 232—234 (нем.)

Обзор экспресс-методов определения иодного числа. Подробное описание метода Маргошеса, позволяющего при увеличении времени выдержки получать значения так называемого «надиодного числа», которое дает возможность с точностью до 5% определить состав смеси масел с одинаковыми иодными числами, напр. оливкового и касторового, имеющих «надиодные числа» соответственно 120 и 162. К. Б.

63462. Применение фурфуроловой «точки» для характеристики растительных масел. Анджелеску, Албу (Utilizarea «punctului de furfurol» la caracterizarea uleiurilor vegetale. Angelescu E., Albu C.), Rev. Univ. «C. Y. Parhon» şi Polifehn. Bucureşti, Ser. ştiinţ. natur., 1953, № 2, 72—76 (рум.; рез. русс., франц.)

Проверена возможность применения «фурфуроловой точки» для быстрого определения, к какой группе растительных масел принадлежит исследуемое. Для проверки были взяты касторовое, оливковое, соевое, табачное, подсолнечное и льняное масла. Полученные результаты показали, что «фурфуроловая точка» вполне может служить основанием для того, чтобы установить, к какой из трех групп (высыхающих, полувысыхающих или не высыхающих) принадлежит исследуемое масло. Кроме того, «фурфуроловая точка» зависит от распределения двойных связей, по кислотным радикалам глицеридов. Она бывает больше в тех случаях, когда двойные связи равномерно распределены по кислотным радикалам глицеридов, и меньше— при неравномерном распределении двойных связей. Установлено, что фурфурол долго сохраняет свою реакционную способность, если прибавить к нему 1‰ гидрохинона. По быстроте и простоте определения «фурфуроловой точки» эта характеристика вполне может быть использована в промышленных экспресс-анализах. А. М.

63463. Двадцать пять лет исследовательской работы в области производства маргарина. Палладина О. К., Грауэрман Л. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 7, 8—12

О работах Всес. н.-и. ин-та жировой промышленности. Г. Ф.

63464. Производство жирных спиртов из нейтральных продуктов окисления парафина. Дримуш, Кланг, Манассе (Fabricarea alcoolilor grasi din produsele neutre de la oxidarea parafinei. Drimus I., Klang M., Monasse I.), Rev. chim., 1955, **6,** № 6, 269—273 (рум.; рез. русс.)

Краткое описание получения жирных спиртов: а) из кашалотового жира; б) восстановлением эфиров жирных к-т металлич. Na; в) восстановлением эфиров натуральных и синтетич. жирных к-т водородом под высоким давлением; г) восстановлением альдегидов и кетонов; д) непосредственным окислением парафина; е) оксосинтезом из олефинов. Предложено извлекать спирты из неомыляемых, получающихся при окислении парафина до жирных к-т, метиловым спиртом. После отгонки CH_3OH получают сырые жирные спирты, которые дистилляцией разгоняют на фракции. Ф. Н.

63465. Дезинфектанты и детергенты. Гершенфелд (Sanitizer-detergents. Gershenfeld Louis), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31,** № 5, 164—167, 213 (англ.)

Описано содержание понятий для применяющихся в санитарной практике антисептиков, гермицидов (синоним — бактерицид), биоцидов и детергентов. Приведена классификация поверхностноактивных в-в. Начато описание поверхностных дезинфектантов на основе J_2 и выделяющих его в-в — иодофоров. С. П.

63466. Осмарон В как катионоактивное дезинфекционное средство. Бенк (Osmaron B als kationaktives Desinfektionsmittel. Benk E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80,** № 16, 423—424 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Осмарон В (Osmaron B.) является катионоактивным в-вом и применяется в качестве дезинфицирующей добавки к эмульсионным смазкам, применяемым в различных случаях. Р-ры осмарона В коагулируют в присутствии целого ряда анионоактивных веществ. Н. Ч.

63467. Наблюдения за распадом синтетических анионоактивных моющих средств в природных водах. Хаммертон (Observations on the decay of synthetic anionic detergents in natural waters. Hammerton C.), J. Appl. Chem., 1955, **5,** № 9, 517—524 (англ.)

Наблюдения за рядом синтетич. моющих средств показали, что они в различной степени разрушаются в природных водах под действием бактерий. Степень разрушения не зависит от того, является ли моющее средство сульфатом или сульфонатом и определяется строением алкильной группы. Моющее средство, имеющее прямую углеродную цепь, разрушается легче, чем имеющее разветвленную цепь. Ф. Н.

63468. Синтетические моющие средства, их химические и дерматологические свойства. Моррис (Synthetic detergents. Their chemical and dermatological aspects. Morris George E.), Arch. Dermatol., 1955, **72,** № 1, 43—46 (англ.)

Рассмотрены основные представители анионактивных синтетич. моющих средств и полезные наполнители для них. Типичные синтетич. моющие средства состоят (в %) из: 8 лаурилсульфата, 8 алкиларилсульфоната, 1 этаноламиновой соли лауриновой к-ты и 83 неорганич. наполнителей. Моющие средства вызывают экзему рук у домашних хозяек или же обусловливают сухость, шелушение рук. По мнению автора, это может происходить как от синтетич. моющих средств, так и от обычного мыла. Ф. Н.

63469. Вредны ли синтетические детергенты для кожи? Штюпель (Are synthetic detergents injurious to the skin? Stüpel H.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1955, **28,** № 1, 58—62; № 3, 300—303, 306 (англ.)

Обзор. Библ. 243 назв. М. К.

63470. Производство синтетических моющих средств в США и Аргентине. Стиральные порошки. Гонсалес (Aspectos de la industria de los detergentes sinteticos. González Domingo), Industria y Quimica, 1954, **16,** № 8, 455—457, 461 (исп.)

Обсуждаются сравнительные достоинства синтетич. стиральных порошков. В. М.

63471. Синтетические моющие средства. Брукс (Soapless and invert soaps. Brooks Dennis), Chem. Prod., 1955, **18,** № 4, 136—138 (англ.)

Краткий обзор современных синтетич. моющих средств и областей их применения. Ф. Н.

63472. Практическое использование активных моющих веществ в различных моющих средствах. Маннек (Der praktische Einsatz von waschaktiven Substanzen in verschiedenen Waschmitteln. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80,** № 6, 126 (нем.)

Опровергается утверждение (см. РЖХим, 1956, 31026) о недостаточной устойчивости при повышенных т-рах алкилсульфонатов типа мерзолятов, маинолятов, витолятов и указывается на большой выпуск стиральных порошков с содержанием 16—30% витолята, распыленных при 150—180°, причем высокая т-ра не оказывала никакого влияния на качество витолята. Указывается на применение витолята в произ-ве косметич. средств, в частности концентратов шампуней. А. Я.

63473. Вычисление гидрофильно-липофильного баланса неионогенных поверхностноактивных веществ. Гриффин (Calculation of HLB values of non-ionic

surfactants. Griffin William C.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1954, **5**, № 4, 249—256 (англ.)

Отношением веса гидрофильной части к липофильной (Г/Л) определяются свойства неионогенных поверхностноактивных в-в. При Г/Л = 4 неионогенные поверхностноактивные в-ва являются эмульгаторами для эмульсий типа «вода в масле», при Г/Л = 16 они являются солюбилизаторами. Предложены ф-лы для вычисления Г/Л: а) в случае жирнокислых эфиров полиатомных спиртов $Г/Л = 20(1 - S/A)$, где S — число омыления эфира и A — кислотное число к-ты; б) в случае эфиров таллового масла, ланолина $Г/Л = (E + P)/5$; где E — содержание окиси этилена в процентах, P — содержание многоатомного спирта в процентах. Эти ф-лы не применимы при содержании в поверхностноактивных в-вах окиси пропилена или бутилена, азота, серы. Ф. Н.

63474. Анализ вспомогательных веществ текстильной промышленности. Хуве (Analysis of textile auxiliary products. Hoeve J. A. van der), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 4, 145—154 (англ.)

Описан ряд методов и качеств. проб на отдельные вспомогательные в-ва (смачивающие, моющие, эмульгирующие, защитные) и их смеси. Классификация в-в (по наличию или отсутствию органически связанного азота, ионогенному или неионогенному характеру, наличию нафталиновых или бензольных ядер, углеводородных цепей и т. д.) производится на основании результатов р-ций, описанных в статье, и аналитич. проб. Л. Б.

63475. Опытные стирки синтетическими моющими средствами. IV. Влияние полимерных фосфатов на моющее действие синтетических моющих средств. Штюпель (Laboratoriumswaschversuche mit synthetischen Rohstoffen und Waschmitteln. IV. Die Wirkung polymerer Phosphate auf die Waschkraft von Synthetika. Stüpel H.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 4, 209—213 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В качестве синтетич. моющих средств применялись: продукты конденсации жирных к-т (игепон Т), лаурилсульфат, вторичный алкилсульфат (типол), додецилбензолсульфонат, алкилсульфонат (мерзолят Н) и алкилфенолполигликолевый эфир, а в качестве полимерных фосфатов — тетрапирофосфат, триполифосфат и гексаметафосфат натрия. Прибавка фосфатов к моющим средствам жирового происхождения повышает их моющее действие. Фосфаты также повышают моющее действие производных нефти, но в меньшей степени, чем у продуктов, приготовленных из жиров. Наилучшее влияние оказывает гексаметафосфат натрия, наименьшее — тетрапирофосфат, промежуточное положение занимает триполифосфат. Р-ры содержали до 6 *г/л* фосфатов и 2 *г* синтетич. моющего средства. Ф. Н.

Сообщение III см. Fette und Seifen, 1952, **54**, 555

63476. Сокращение процесса стирки. Вальтер (Verkürzung des Waschprozesses. Walter Edmund), Wäscherei-Techn. und Chem., 1956, № 1, 6, 8, 10 (нем.)

Описаны условия быстрой стирки в больших стиральных машинах в смягченной воде. Ф. Н.

63477. К вопросу оценки непрерывного метода стирки. Бруннер, Беккер (Zur Beurteilung die kontinuerlichen Waschverfahrens. Brunner Jean, Becker Klaus), Wäscherei-Techn. und Chem., 1956, № 1, 20, 22 (нем.)

Указано, что для получения оптимального моющего действия т-ра >80° должна поддерживаться более 12 мин. и одновременно должна поддерживаться возможно одинаковая конц-ия щелочи (>3 *г/л*). Ф. Н.

63478 Д. Масло катальпы, исследование его химических и технических свойств. Бодня М. Д., Автореф. дис. канд. техн. н., Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1956

63479 П. Способ обработки эфиров ненасыщенных кислот. Блазер, Штейн (Verfahren zur Behandlung von Esternungesättigter Fittsäuren. Blaser Bruno, Stein Werner) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 842046, 3.03.55

Эфиры ненасыщ. жирных к-т нагревают с карбонилами металлов, в частности с $Co(CO)_4$ или катализатором, содержащим металлич. Co в присутствии CO под давлением. В результате происходит повышение т-ры плавления обрабатываемых эфиров, а также жирных к-т, получаемых омылением этих эфиров. К 63 *г* масла земляного ореха (т. заст. + 7°) прибавляют 7 *г* Co-катализатора (состав $Co : ThO_2 : MgO$: кизельгур = = 100 : 5 : 6 : 200), удаляют воздух, вводят CO до давл. 135 *ат* и нагревают при перемешивании 4,5 часа при 180—190°, по охлаждении отфильтровывают катализатор и удаляют $Co(CO)_4$ многократной промывкой разб. HNO_3, а затем водой, получают масло, т. заст. + 27°. Приведены примеры аналогичной обработки кукурузного масла и глицеринолеиновых эфиров, указаны константы исходных масел и получаемых после обработки, а также результаты фракционной перегонки их. В. У.

63480 П. Непрерывная дегидратация. Колбет (Continuous dehydration process. Colbeth Ivor M.) [The Baker Castor Oil Co.]. Канад. пат. 505586, 7.09.54

Способ непрерывной дегидратации эфира алифатич. оксикислоты, содержащей >6 атомов C, состоит в том, что эфир пропускают при повышенной т-ре в отсутствие кислорода воздуха через ряд реакционных зон, в которых происходит ступенчатая дегидратация в присутствии катализатора, распределенного по указанным зонам. Кол-во задаваемого в эти зоны катализатора регулируется в ходе р-ции дегидратации. В качестве катализатора могут служить минер. к-ты, не являющиеся окислителями, их кислые соли, органич. эфиры этих к-т, окиси металлов и металлоидов III, IV и VIII групп периодической системы элементов. Аналогично описанному может также осуществляться дегидратация глицеринового эфира оксижирной к-ты, содержащей > 6 атомов C, и бутилового эфира оксижирной к-ты, содержащей >10 атомов C. Г. Ф.

63481 П. Смачивающее средство. Линд (Einweichmittel. Lind Otto) [Henkel Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 882741, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 680 (нем.)]

Смачивающее средство состоит из соли, обладающей щел. р-цией и искусственно приготовленного $MgSiO_3$, образующего в воде коллоидн. р-р напр. из 450 *г* безводн. Na_2CO_3 и 60 *г* $MgSiO_3$, приготовленного осаждением $MgCl_2$, эквивалентным кол-вом Na_2SiO_3. Н. А.

63482 П. Синтетические моющие средства в форме кусков (Formed detergents) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 717407, 27.10.54 [Soap, Perfum, and Cosmetics, 1955, **28**, № 1, 76 (англ.)]

Патентуется использование для приготовления синтетич. моющих средств в форме кусков первичных и (или) вторичных эфиров ортофосфорной к-ты или солей этих эфиров. Ф. Н.

63483 П. Метод смешения жидкостей, образующих газ и пену. Маккиннон (Method of mixing gas- and foam-producing liquids. Mackinnon Bernard R.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2702280, 15.02.55

Усовершенствование в произ-ве алкилбензолсульфоната заключается в непрерывном введении смеси алкилбензолсульфоновой и серной к-т и р-ра карбоната щел. металла в пропорции, соответствующей 70—85% карбоната щел. металла от потребного для

полной нейтр-ции до pH 7, в ограниченное пространство (II) с узким выходом у крышки смесителя и в смешении к-т и р-ра карбоната в П со скоростью, вызывающей значительное увеличение давления в П и бурную и непрерывную эжекцию смеси через указанный выход в виде гейзера капелек в зону низкого давления, благодаря чему капли расширяются и разрываются. Получающаяся жидкость собирается в зоне низкого давления, где заканчивается образование детергента при ее смешении с гидроокисью щел. металла в пропорции 15—30% кол-ва, необходимого для полной нейтр-ции указанной смеси кислот. В. Б.

63484 П. **Способ получения эмульгаторов и эмульсий** (Nouveaux agents d'émulsion, procédé de préparation de ces agents et procédé de préparation d'émulsions au moyen de ces agents) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1066052, 2.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 987 (франц.)]

Вводят в р-цию алкилфенол или смесь алкилфенолов и окись полиэтилена или смесь окисей полиэтилена. Для получения эмульгаторов выбирают такие соединения, у которых среднее число конденсированных молекул окиси этилена колеблется между 4 и 8. Р-цию проводят в щел. среде при 150—250°. О. С.

См. также: 60612, 61684, 61799, 61812, 63038, 63677; 18262Бх, 18263Бх, 18323Бх, 18645Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

63485. **Свойства, получение, торговые продукты и применение сорбита. Кемпф** (Eigenschaften, vorkommen, Darstellung, handelsübliche Produkte und Verwendung von Sorbit. Kempf W.), Stärke, 1954, **6**, № 11, 269—274; № 12, 303—306 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены общие хим. и физ. свойства сорбита (I). Наиболее богатым естественным источником I указана рябина. Источником промышленного получения I являются крахмал и другие полисахариды, из которых, в присутствии никелевого катализатора, фосфорной к-ты и водорода, I быстро образуется при нагревании до 170° и давл. 200 *атм*; 99,6% картофельного крахмала переходит в I. В США получается электровосстановлением глюкозы и каталич. гидрированием глюкозы под высоким давлением. Из наиболее распространенных торговых продуктов I указываются и описываются х. ч. препараты в порошкообразной форме и его водн. 65%-ные р-ры. Приведен список 23 отраслей пром-сти с указанием отдельных произ-в, применяющих I для разных целей. Н. Б.

63486. **Спектрофотометрическое определение фурфурола и 5-оксиметилфурфурола в гидролизатах углеводов. Линдеман** (Die spektralphotometrische Bestimmung von Furfurol und 5-Oxymethylfurfurol in Kohlenhydrathydrolysaten. Lindemann Erich), Stärke, 1955, **7**, № 11, 280—284 (нем.; рез. англ.)

При кислотном гидролизе крахмала в результате разложения глюкозы образуется 5-оксиметилфурфурол (I), присутствие которого в патоке вызывает ее пожелтение вследствие разложения I на свету. Гидролизаты древесины наряду с I содержат и фурфурол (II). Оба эти продукта обладают весьма близкими и характерными кривыми поглощения УФ-лучей, что и положено в основу разработки метода их колич. определения при содержании менее чем 1 *мг/кг*. Опытами установлено, что экстинкция (коэфф. поглощения) УФ-лучей у II и I находится в прямопропорциональной зависимости от их конц-ий. Составлены диаграммы и таблицы такой зависимости. При совместном присутствии II и I в гидролизатах требуется предварительное их разделение, что легко и количественно достигается путем отгонки с водяным паром. Описана методика колич. определения I в патоке и дан пример расчета такого определения. Установлено, что в гидролизатах крахмала II не содержится. В свежеприготовленных патоках содержание I колебалось в пределах 10—80 *мг/кг* (от 0,001 до 0,008% на сухое в-во). Применимость разработанного метода зависит от чувствительности спектрофотометра. Н. Б.

63487. **Сахарная промышленность Народной Республики Болгарии. Розен Г.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 71—73

63488. **Методы контроля качества кристаллического сахара в советской сахарной промышленности. Виг** (A kristálycukor minőségének ellenőrzése a szovjet cukorgyárakban. Vigh Albert), Cukoripar, 1955, **8**, № 6, 111—112 (венг.)

63489. **Успехи теплотехники в сахарной и консервной промышленности. Платания** (Progressi termotecnici nell' industria degli zuccheri e delle conserve alimentari. Platania Francesco), Calore, 1955, **26**, № 9, 387—404 (итал.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. П.

63490. **Выщелачивание сахара из сахарной свеклы. Драховская, Шандера** (Vyluhování cukru z cukrovky. Drachovska M., Šandera K.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 7, 166—169 (чеш.; рез. русс., нем.)

В лабор. условиях изучалось влияние различных факторов (толщина и форма стружки, добавления: хлороформа, формалина, толуола и др.) на выщелачивание на холоду сахара из стружки. Установлено, что из стружки на холоду выщелачивается в 3—5 раз больше сахара, нежели это соответствует одноклеточному слою ее. Окрашиванием мертвой и живой ткани стружки и кондуктометрич. исследованием процесса выслаживания можно определить морфологич. изменения (разницу) ткани, которые должны быть учтены при разработке оптимальных условий извлечения сахара из свеклы. Потери сахара в транспортерно-моечной воде колеблются от 0,06 до 0,23% к весу свеклы, в зависимости от состояния ее при переработке мерзлой свеклы, потери могут быть в несколько раз выше. Е. Ш.

63491. **Прогрессивная преддефекация — основа усовершенствованного метода очистки диффузионного сока. Вашатко, Кон, Заводский** (Progresívne predčerovanie ako základ zdokonalenej metódy čistenia repnej šťavy. Vašátko J., Kohn R., Závodsky L.), Chem. zvesti, 1953, **7**, № 1—2, 45—54 (чеш.; рез., нем., русс.)

Предложен метод очистки диффузионного сока, значительно повышающий эффект прогрессивной преддефекации ДВ (Дедек—Вашатко). А. П.

63492. **Декантация очищенного сока. Гойдем** (Dekantace čeřené šťávy. Hojdem Bretislav), Listy cukrovarn., 1953, **69**, № 12, 258—263 (чеш.)

Проведены производственные опыты очистки диффузионного сока доброкачественностью 87—87,5 из сахарной свеклы низкого качества по трем вариантам: 1) двухступенчатая дефекация предварительная (при 60—65°) 4 порциями известкового молока (ИМ) (всего CaO 0,35% по весу свеклы) и заключительная (при 90—95°) 2 порциями ИМ (всего 1,40—1,55% CaO), сатурация до щелочности 0,025—0,090% CaO; 2) одноступенчатая дефекация (при 95°) 2 порциями ИМ (всего 1,7—1,9% CaO), сатурация до щелочности 0,025—0,09% CaO; 3) двухступенчатая дефекация предварительная (при 85—90°) 4 порциями ИМ (всего 0,35% CaO) и заключительная 2 порциями ИМ (всего 1,25—1,40% CaO), сатурация до щелочности 0,025—0,110%. Оценивались декантируемость (временем, необходимым для сокращения объема осадка до 25% объема пробы) и фильтруемость осадка (поверхностью вакуум-фильтров,

требующейся для переработки 750 *т* сахарной свеклы в сутки). Наилучший результат дал последний вариант. Влияние способа очистки на окраску сока не исследовалось. Л. П.

63493. **Заводские испытания очистки сока по способу Саха. Ягарвал** (New technique juice clarification. Notes on a factory scale trial of the Saha process. Agarwal R. N.), S. Afric. Sugar. J., 1954, **38,** № 12, 845, 847, 849 (англ.)

Сообщается об успешном проведении процесса очистки сока по способу Саха на з-де Канхегайн (Индия). К 4,54 $м^3$ сырого сока добавляли 30 *л* р-ра трехзамещ. суперфосфата плотностью 15°Bé, нагревали до 57° и осуществляли одновременно сульфитацию сока и добавление CaO с таким расчетом, чтобы р-ция сока сохранялась нейтральной; на 5,3 $м^3$ сока добавляли 68 *л* известкового р-ра плотностью 15° Bé. Далее pH сока доводили до 10,5 добавлением 38—45 *л* известкового молока плотностью 15° Bè на 3 $м^3$ сока. После фильтрации к соку добавляли суперфосфат с тем, чтобы pH сока был ⩽7,5—7,6 и пропускали через отстойник Дорра. Осветленный сок направляли на выпаривание, а грязевую суспензию выкачивали в сборник сырого сока, в который также добавляли 1-ю порцию суперфосфата. Г. Б.

63494. **Очистка сока с помощью электрической энергии. Хьюлетт** (Juice clarification with electrical energy. Hewlett Allen), Sugar J., 1955, **18,** № 6, 16, 18—19, 22, 35—36 (англ.)

Обзор по применению электричества для очистки сахарных соков. Отмечается целесообразность продолжения опытов по применению электричества для очистки соков. Библ. 34 назв. Г. Б.

63495. **Деминерализация сахарных соков низкой доброкачественности посредством ионообменных смол. Морини** (La demineralizzazione dei sughi zuccherini di bassa purezza mediante resine scambiatrici di ioni. Morini Marcello), Ind. saccarif. ital., 1954, **47,** № 3—4, 105—107 (итал.)

Описаны результаты опытов по деминерализации сахарных соков низкой доброкачественности при помощи ионообменных смол. Опыты проводились по колонному методу. Обрабатывался диффузионный сок, разб. до 30° Бр. Содержание сухих в-в в результате обработки увеличилось по сравнению с нормальным преддефекованным соком и достигло 15,36%. Соответственно увеличилось содержание сахара. Несмотря на большое загрязнение исходного сока, доброкачественность его увеличилась на 15,16 ед., зольность уменьшилась на 64%, обесцвечивание было 53%, устранение CaO — 74%. Наблюдалось нежелательное увеличение кол-ва инвертного сахара до 0,56%, как результата заражения микроорганизмами при разбавлении сока. Заражение сопровождается понижением pH диффузионного сока (7,3 против нормального pH 8—8,5) и увеличением интенсивности окраски. Обработанный сок имел pH 8. Результаты опытов, в которых удалось избежать заражения, лучшие (кол-во инвертного сахара ⩽0,3%; обесцвечивание до 80%). Обработка диффузионного сока посредством ионообменных смол технологически возможна, но обработка соков с низкой доброкачественностью теряет большую часть преимуществ. Н. С.

63496. **Деминерализация преддефекованных соков при помощи ионообменных смол. Морини** (La demineralizzazione dei sughi leggeri con resine scambiatrici di ioni. Morini Marcello), Ind. saccarif. ital., 1954, **47,** № 5—6, 202—203 (итал.)

Приводятся данные опыта по деминерализации преддефекованного сока при помощи ионообменных смол. В результате обработки содержание сухих в-в уменьшилось с 13,47 до 11,64° Бр, зольность сока уменьшилась на 69%, цветность на 80%, доброкачественность повысилась с 86,9 до 96 ед., удаление CaO было 75%. Благодаря быстроте прохождения р-ций наблюдается небольшая продолжительность соприкосновения сока с ионитами, и как следствие небольшая степень инверсии сахара (увеличение процентного отношения инвертного сахара⩽0,3% при 25°). Результаты показали, что способ обработки ионообменными смолами преддефекованного сока позволяет удалить из сока большую часть содержащихся в нем несахаров, снижает цветность сока, повышает его доброкачественность. В обрабатываемом соке достигается уменьшение жесткости до 3 *мг. экв л* и ниже, благодаря чему гарантируется устранение накипи. Данный метод экономически эффективен. Н. С.

63497. **Применение сгустителей и барабанных вакуум-фильтров в советской сахарной промышленности. Виг** (Ülepitök ės vakuumdobszürök alkalmazása a szovjet cukoriparban. Vigh Albert), Cukoripar, 1954, **7,** № 9, 173—177 (венг.)

63498. **Сгущение и непрерывная фильтрация сока на свеклосахарном заводе.**— (Epaississage et filtration continus (Mise au point d'une installation a la sucrerie de Coucy-le-Chateau).—), Sucrerie franc., 1955, **96,** № 7, 227—230 (франц.)

Описана установка для сгущения и фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах сока 1-ой сатурации. Приведена схема грязесгустителя и вакуум-фильтра. Г. В.

63499. **Кристаллизация сахара путем затравки. Желязный, Ничке** (Vawiązywanie kryształu cukru na zasypke. Zelazny Aleksander, Nitschke Zbigniew), Gaz. cukrown., 1955, **57,** № 11, 215—216 (польск.)

Проведенными в лабор. и заводском масштабах опытами установлено, что для получения хорошо оформленных и равномерных кристаллов следует давать затравку при низком коэфф. пересыщения (КП) сиропа. Применение такого КП позволяет заранее регулировать кол-во получаемых кристаллов. При более высоких КП (выше 1,25), даже при малой затравке, кол-во получаемых кристаллов является случайным, так как при этих условиях уже малые изменения КП (практически трудно улавливаемые) весьма сильно изменяют кол-во образующихся кристаллич. зародышей. Л. Ш.

63500. **Пути увеличения выхода сахара при варке утфелей и уменьшения числа провариваний. Мирчев** (Cesty k zvysování výtěžku cukru při svarování a k snížení čísla převárek. Mircev A.), Listy cukrovarn., 1955, **71,** № 6, 140—144 (чеш.; рез. русс.)

Проведены следующие заводские опыты варки сахаропесочных и рафинадных утфелей: утфель 1-го продукта уваривали до содержания 94—95% сухих в-в (СВ) и перед спуском раскачивали в аппарате при закрытом паровом вентиле и глубоком разряжении зеленой патокой (77,9—80,6% СВ; доброкачественность (Дб) 78,3—77,4 ед.), предварительно нагретой до т-ры утфеля. Для лучшего перемешивания утфеля патоку подавали в аппарат при открытом пробочном кране в течение 10—11 мин. Утфель с 91,5—92,5 СВ спускали в мешалку и через 30 мин. фуговали. При уваривании рафинадных сиропов (с Дб 98,1 ед.) сгущение утфеля проводили до 93,6—94,7 СВ, а раскачку аффинационным сиропом (67,6% СВ, Дб 89,6) до 92,5% СВ. Опыты проводили на вертикальном и горизонтальном вакуум-аппаратах с конусообразными спускными шиберами. Приведенный способ варки обеспечил: увеличение выхода сахара из утфеля на 6% и более, снижение Дб оттека, что дает возможность уменьшить число переваривании и этим снизить цветность сахара. Е. Ш.

63501. **Образование конгломератов из кристаллов сахара. Моллер** (Formation of sugar crystal con-

glomerates. M o l l e r C.), Sugar, 1954, **49**, № 11, 49—50 (англ.)

При варке утфелей наблюдается образование двух типов конгломератов из кристаллов сахара; 1-й тип звездообразный сросток относительно большого кол-ва мелких кристаллов и 2-й тип — 2—3 развитых кристалла сахара, сросшихся в различных положениях. Причину образования конгломератов 1-го типа автор видит в неправильностях при заводке кристаллов — сахарная пудра была введена в вукуум-аппарат при большом коэфф. пересыщения и оказалась плохо диспергированной в сиропе. Конгломераты 2-го типа являются следствием несовершенной конструкции вакуум-аппарата (плохая циркуляция), причем они появляются после того, как отдельные кристаллики достигли уже определенной величины. Вероятность образования конгломератов становится особенно большой для некоторой (средней) зоны размеров кристаллов. Правильным сочетанием условий варки (коэфф. пересыщения и степень циркуляции) можно уменьшить образование конгломератов сахара. Г. Б.

63502. Производство комбинированного корма в гранулированном виде с высоким содержанием мелассы. С м и т (Production of hi-molasses pellets. S m i t h O a k B.), Sugar J., 1955, **18**, № 4, 32—33 (англ.)

Описано произ-во комбинированного корма в гранулированном виде с высоким содержанием мелассы и азотных в-в. Приведены перечень оборудования и рецепты приготовления корма из мелассы с шелухой хлопковых семян, отходами мукомолья, травой, мочевиной, солями кобальта, дикальциевым фосфатом или костяной мукой и другими отходами сельского хозяйства. Г. Б.

63503. Современное состояние применения ионитов в сахарном производстве. Ч и г а л, В а л ь т е р (Dnešni stav použiti měnič h iontů v cukrovarnictvi. Č i h a l K a r e l, V a l t e r V l a d i m i r), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 7, 175—177 (чеш.)

Обзорная статья, характеризующая положительные и отрицательные стороны различных способов очистки соков сахарного произв-ва. Приведены данные о применении ионитов для обесцвечивания соков и новые методы регенерации ионитов. Е. Ш.

63504. Теплосиловое хозяйство тростниковосахарного завода. Ч ж о у (Thermal consideration of the cane sugar factory. C h o u J a m e s C. S.), Sugar, 1955, **50**, № 10, 39—40, 47 (англ.)

При переоборудовании котельных и силовых установок тростниковосахарных з-дов рекомендуется составлять техно-экономический расчет на основе баланса тепла и энергии. Применение пара высокого давления себя оправдывает, особенно для з-дов с большим расходом энергии. Г. Б.

63505. Мелассы Чехословацких сахарных заводов. Часть I. Состав паток и их коэффициент насыщения. М и р ч е в, Ф р и м л о в а, Ф р и м л (Československé melasy z kampani 1953, a 1954 Část I. Složeni a koeficient nasyceni. M i r č e v A., F r i m l o v á Z., F r i m l.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 10, 243—247 (чеш.; рез. русс., англ.)

Приведено исследование состава, а также определение по методу П. М. Силина коэфф. насыщения 23 проб паток Чехословацких сахарных з-дов различных районов страны. Установлено: при доброкачественности паток от 58,4 до 67,4 коэфф. насыщения колебался от 0,93 до 1,59. Состав паток в пересчете на плотность 84 Bg в %: содержание несахаров 27,2—34,2, золы 8,2—11,3, общего азота 1,34—1,86, азота бетаина 0,550—0,899, азота аминокислот и амидов 0,461—1,015, вязкость при 40° 3250—5000 *спуаз*. Состав золы (в %): R_2O_3 0,41—1,22, CaO 2,19—12,44, K_2O 43,93—58,17, N_2O 6,54—13,20. Е. Ш.

63506. Сахар в высококачественной мелассе. Б е л л Мак-К а м б л и (Sugars in high-test molasses. B e l l E. V., M c C a m b l e y W. H.), Internat. Sugar. J., 1955, **57**, № 681, 311—313 (англ.)

Высококачественную мелассу (М) для произ-ва спирта получали на о-ве Куба путем кислотной (H_2SO_4) инверсии очищ. тростникового сока с последующей нейтр-цией $Ca(OH)_2$ и увариванием в вакууме. В этой М содержится 25—30% сахарозы и 48—53% редуцирующих сахаров при общем содержании сухих в-в 85—87%. В последнее время вместо к-ты для инверсии применяют инвертазу (дрожжевую); такая М содержит меньше несбраживаемых сахаров, чем М, инвертированная к-той, и более пригодна для произ-ва спирта. Исследование хроматограмм М показало, что кроме сахарозы, фруктозы и глюкозы в р-ре имеется кестоза и ряд других олигосахаридов (до 15—19%), продуцированных инвертазой при инверсии, что делает неточным определение сахарозы в М методом Клерже (1% кестозы при анализе дает кажущееся содержание 0,8% сахарозы). Только с применением колич. колонной хроматографии можно уточнить определение сахаров в М. В качестве р-рителя при хроматографировании применяли: бутанол — пиридин — вода (3 : 1 : 1, 5), проявителем служил *n*-анизидин — фосфорная к-та; для установления отдельных представителей олигосахаридов в качестве проявителя применяли щел. р-р 3,4-динитробензойной к-ты. Г. Б.

63507. Определение технической зрелости сахарной свеклы и аналитические методы оценки ее не заводе. Б о р д о в с к и й (Установяване техническата зрялост на захарното цвекло и аналитични методи за окачествяването му в предприятията. Б о р д о в с к и А л.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 12, 26—29 (болг.)

Описаны техника отбора пробы и методика исследования свеклы при приемке на сахарном заводе. М. Г.

63508. Химико-технический контроль процесса сахароварения расчетным путем. М и р ч е в, Ш а н д е р а (Kontrola curovarnické práce výpo ty. M i r č e v A., Š a n d e r a K.), Listy cukrovarn., 1953, **69**, № 10, 224—225 (чеш.; рез. русс.)

Приведена зависимость состава густого сиропа от выхода и состава мелассы. Е. Ш.

63509. Полярографическое определение кальция в сахарных соках. Б у р ь я н е к, Д у р д и к (Polarografické stanovení vápníku v cukerných šťávách. B u r i á n e k J., D u r d i k F.), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 10, 228-229 (чеш.; рез. русс.)

Метод основан на вытеснении ионами Ca ионов Zn из р-ра Zn-комплексионата. В мерную колбу на 10 *мл* берут 2 *мл* сатурационного сока, добавляют 3 *мл* 0,01 *М* Zn-комплексионата, 4 *мл* конц. аммиака, доводят до метки 0,5% р-ром желатина и после перемешивания немедленно полярографируют от —0,8 до —1,2 *в* при чувствительности ~1/150. Полярографированием в аналогичных условиях различных кол-в 0,01*М* $CaCl_2$, конц-ия в котором точно установлена объемным методом, получают калибровочную кривую сравнения. При конц-ии Ca в соке выше 0,01 *М* берут 1 *мл* сока. 0,01*М* Zn-комплексионата приготовляют путем смешения р-ра 0,01*М* $Zn(NO_3)_2$ с несколько менее чем эквивалентным кол-вом 0,1 *М* комплексиона с таким расчетом, чтобы р-р содержал незначительное кол-во свободных ионов. 0,1*М* комплексиона получают путем смешения 29,21 *г* этилендиаминотетрауксусной к-ты в 200 *мл* 1 н. NaOH с последующим доведением до 1 *л* или растворением 37,2 *г* натриевой соли указанного соединения в 1 *л* воды. При проверке полярографич. метода с объемным были получены удовлетворительные результаты. Е. Ш.

63510. Предварительные опыты по применению хроматографии для исследования состава мелассы. Петшиковский, Сташевская (Wotępene próby zastosowania chromatografii do badań nad składem melasu. Pietrzykowski Tadeusz, Staszewska Barbara), Gaseta cuckrown., 1953, 55, № 4—6, 106—108 (польск.)

Приведены краткие данные по истории развития хроматографии и ее применения для анализа мелясс. Проведены опыты по применению хроматографии для определения в мелассе α-аминокислот с использованием в качестве адсорбентов крахмала, Al_2O_3 и геля SiO_2. Сравнительно лучшие, хотя также неудовлетворительные результаты получены при применении Al_2O_3. Л. Ш.

63511. Распределение воды при прессовании тростника. Панди (Divided imbibition. Pandey B. N.), Indian Sugar, 1955, 5, № 8, 399, 401, 410 (англ.)

Обычно при извлечении сока из сахарного тростника вода дается на последний пресс. Опыт одного индийского з-да с 4-кратным прессованием на 3-вальцевых прессах показал, что для уменьшения потерь сахара в багассе воду целесообразно подводить в двух местах — к 3-му и 4-му прессам. Г. Б.

63512. Предварительное изучение растительных камедей в качестве флоккулирующих веществ при очистке тростниковосахарного сока. Матхур, Мукхерджи (Preliminary studies on plant gums as flocculating agent for cane juice clarification. Mathur G. P., Mukherjee S.), Indian Sugar, 1955, 5, № 6, 279, 281—283, 285 (англ.)

Лабораторные опыты показали, что добавление к тростниковосахарному соку 0,0002% джеоловой камеди (Jeol, Odina Wodier), имеющей в своем составе галактогалактуроновую к-ту, значительно улучшало скорость оседания взвесей и колл. в-в сока по сравнению с применением других растительных клеев (Ketha, Feronia Elephantum), натриевого альгината и литрона X-886; в этих опытах к соку сначала добавляли известь с тем, чтобы довести pH сока до 10,5, затем обработкой SO_2 доводили pH сока до 7,5 с последующим нагревом до кипения и осаждением взвесей с применением различных флоккулирующих в-в. Г. Б.

63513. Образование красящих веществ в сахарных растворах при условиях, сходных с производством сахара из тростника. Вулфром, Бинкли, Шумахер (Color formation in sugar solutions under simulated cane sugar mill conditions. Wolfrom M. L., Binkley W. W., Schumacher J. N.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 7, 1416—1417 (англ.)

В произв-ве сахара из тростника в соке, кроме сахарозы, имеется D-глюкоза и D-фруктоза, аконитовая к-та и аспарагиновая к-та. В процессе очистки за счет добавления CaO pH сока доводят до 8±0,5, т-ру в течение нескольких часов поддерживают на уровне 100°, при этом происходит ряд нежелательных р-ций, в результате которых образуются красящие в-ва и побочные продукты, мешающие кристаллизации сахарозы. Для установления степени накопления красящих в-в в сахарных р-рах в зависимости от присутствия различных несахаристых в-в были проведены опыты нагревания р-ров, содержащих различные комбинации сахарозы, аспарагиновой к-ты, трехкальциевой соли аконитовой к-ты, глюкозы, фруктозы. Первоначально р-ры имели pH 7,7 — 7,9, а после нагревания в течение 24 час. при 100° pH 5,1—7,0. Изменение цветности р-ров измеряли при п ши люметронного фотоэлектрич. колориметра. Установлено, что наибольшее образование красящих в-в происходит при нагревании р-ра, содержащего глюкозу, фруктозу и аспарагиновую к-ту; меньшую окраску дает р-р, в котором находились глюкоза, фруктоза и аконитовая к-та. Г. Б.

63514. Изучение влияния содержания сухих веществ и доброкачественности сока производства гура. Реге, Тембхекер (Studies in the influence of brix and purity of juice on the production of gur. Rege R. D., Tembheker V. V.), Indian Sugar., 1954, 4, № 3, 117—119 (англ.)

В Индии ~70% сахарного тростника перерабатывается на гур (низкокачественный продукт кустарного произ-ва, выход сахара из которого при последующей переработке составляет ~50%). Выход гура в сильной степени зависит от степени зрелости тростника. Практикующаяся, по конъюнктурным соображениям, ранняя уборка тростника приводит к резкому снижению сбора сахара с *га* и получению гура низкого качества. Так, незрелый тростник, убираемый в период июль—октябрь, при содержании сухих в-в в соке 16,62% и сахарозы 12,71% дает выход гура 12,87%, в то время как зрелый тростник при содержании сухих в-в в соке 20,07% и сахарозы 16,72% дает выход гура 18,33%. Равным образом внесение чрезмерно больших доз азотистых удобрений при воздействии тростника уменьшает выход гура и снижает его качество. Г. Б.

63515. Актуальные вопросы защиты от коррозии выпарных станций свеклосахарных заводов. Тёдт (Aktuelle Fragen der Korrosionsverhutung in der Verdampfstation von Rübenzuckerbafabriken. Tädt Fritz), Zucker, 1954, 7, № 10, 222—223 (нем.)

Считая, что коррозия поверхностей нагрева выпарных аппаратов вызывается корродирующим влиянием кислорода, увлекаемого соками вместе с воздухом, перечислены возможные средства защиты: 1) образование на поверхностях нагрева защитного слоя (напр., накипи); 2) физ. удаление воздуха; 3) связывание кислорода хим. путем (напр; при помощи сульфата натрия); 4) катодная защита. 1-й способ недостаточно эффективен и неприемлем, так как влечет за собой снижение производительности выпарки. Остальные, в особенности 4-й, применяемый в настоящее время в США в некоторых отраслях пром-сти, более перспективны, но требуют дальнейшего практич. изучения. Рекомендуется ввести в практику повседневного контроля регулярное определение содержания в соках железа и при наличии соковой сульфитации сульфитов. Л. Ш.

63516. Практические пути для предохранения от коррозии железных выпарных трубок в свеклосахарной промышленности. Лиллиеншельд, Тёдт (Praktische Wege zur Verhütung der Korrosion eiserner Verdampferrohre in der Rübenzuckerindustrie. Lillienskiold M. von, Tödt F.), Zucker, 1955, 8, № 14, 312—314 (нем.)

Результаты проведенных на з-де предварительных опытов определения содержания в выпариваемых соках Fe, Ca и O подтверждают предположение, что основным источником, вызывающим коррозию стальных выпарных трубок, является содержание в соках O_2 и что накипь из солей Ca, образовавшаяся на трубках в самых небольших размерах, не ухудшавших работы выпарки, полностью прекращала явления коррозии. Разработанный в последние годы метод быстрого определения содержания Fe в соках дает возможность вовремя обнаружить опасность коррозии, а одновременное определение O_2 электрометрич. способом — возможность установить причину и источник коррозии, что создает предпосылку для отыскания надежного антикоррозийного средства. Л. Ш.

63517. Сахар как сырье для производства органических веществ. Дитрих (Zucker als Rohstoff für die Industrie der organischen Chemie. Dietrich K. R.), Branntweinwirtschaft, 1955, 77, № 20, 386—388 (нем.)

Рассматриваются перспективы использования сахара

и побочных продуктов его произ-ва для хим. и биологич. синтеза многочисленных органич. продуктов. Г. О.

63518. **Исследование химических свойств натурального декстрана. Канюга** (Badania nad własnościami chemicznymi dekstranu naturalnego. Kaniuga B.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, 8, № 9, 335 (польск.)

Производилось исследование натурального декстрана с целью определения показателей, характеризующих его пригодность для изготовления лекарственного декстрана. Определены: отношение связей 1,6 : 1,4, поскольку выход лекарственного декстрана из натурального в большой степени зависит от кол-ва связей 1,6 в последнем; поляризация (для химически чистого декстрана — 200° Венцке); содержание сернокислой золы, характеризующее степень загрязнения продукта солями из питательных сред для бактерий; содержание N, свидетельствующее о загрязнении продукта бактериями; присутствие тяжелых металлов (которых не должно быть) и относительная вязкость 1%-ного водн. р-ра (оказалась нехарактерной). Л. Ш.

63519. **Декстран. Мариани** (Le dextrane. Mariani Eugenie), Sucrerie belge, 1955, 75, № 2, 61—75 (франц.)

Обзорная статья по материалам конференции IX ассамблеи интернациональной технич. комиссии сахарных з-дов в 1955 г. Приведены данные о молекулярной структуре декстрана (I), технологич. схема его получения из сахара и хим. состав I, применяемого в американской армии в качестве заменителя плазмы крови; его мол. в. от 15 000 до 25 000. Описаны эксперименты и результаты исследований по получению I с использованием мелассы. Полученный I изучался методами электронной микроскопии, физ. и хим. Осмотич. давление р-ров определялось на осмометре Цимма с целлофановой мембраной. Метод этот рекомендуется для клинич. оценки I. Библ. 41 назв. Н. Б.

63520. **Декстран. Крейпе** (Dextran. Kreipe), Z. Zuckerind, 1955, 5, № 11, 526—528 (нем.)

Приведена технологич. схема и описание произ-ва декстрана (см. пред. реф.) и дополнительная обработка для устранения полимеров с высоким мол. весом, непригодных для фармацевтич. целей. Указано, что декстран находит технич. применение в кондитерской пром-сти для получения вязких сиропов и при буровых работах. Н. Б.

63521. **Содержание пектина в отходах промышленной переработки цитрусовых Испании. Фуэртес-Поло, Ройо-Иpaнco** (Contenido en pectina del subproducto de la industrializacion de los frutos citricos españoles. Fuertes Polo C., Royo Iranzo J.), JON, 1954, 14, № 157, 455—457 (исп.)

Содержание пектина в отходах различных видов цитрусовых при получении лимонной к-ты составляет 2—5%. Б. А.

63522. **Продукты из водорослей. Перрен** (Les produits des algues. Perrin M.), Chimie et industrie, 1955, 74, № 2, 243—247 (франц.)

Разобран состав водорослей видов ламинария, в особенности *Laminaria flexicaulis*. Рассмотрены схема произ-ва маннита и принцип получения альгинатов. Указаны разнообразные применения альгинатов в текстильной, кожевенной, бумажной, парфюмерной, пищевой и других отраслях промышленности. Н. А.

63523. **Изучение структуры крахмала. I — Аналитические методы. II — Определение абсорбции иода амперометрическим титрованием. Котон, Лампит, Фуллер** (Studies in starch structure. 1. Analytical methods. II. The determination of iodine absorption by amperometric titration. Coton L., Lampitt L. H., Fuller C. H. F.), J. Sci. Food. and Agric., 1955, 6, № 11, 656—660, 660—664 (англ.)

Для исследования структуры крахмала и его фракций рекомендуется работать с сырыми образцами, которые лучше сохраняют свою первоначальную структуру. Готовый щел. р-р крахмала или его фракций должен сохраняться при низкой т-ре в атмосфере N. Приведена методика приготовления р-ров для исследования и способы определения в крахмале и его фракциях восстановительной способности, конц-ии полисахарида, спектра абсорбции иодного комплекса, числа вязкости, действия β-амилазы и величины абсорбции. Для проведения всех исследований достаточен вес образца в 700 *мг*. Определение вязкости необходимо производить в день приготовления р-ра; точность определения (по рекомендуемому методу) содержания чистого крахмала в образце достигает 1% и менее. Для определения абсорбции иода дан рисунок, описан аппарат и приведена методика работы. Результаты определений нанесены на диаграммы. Установлено, что абсорбция иода амилозой достигает 18,8%. Работы по определению скорости абсорбции иода зернами крахмала показали, что скорость эта тем большая, чем больше в крахмале амилозы. Такое же влияние оказывает и размерность крахмальных зерен — чем мельче зерна, тем скорость абсорбции выше. Если эти зерна подвергались механич. или хим. обработке, то абсорбция иода протекает особенно легко. При обработке картофельного крахмала в шаровой мельнице в течение 11 час. он уже клейстеризуется в холодной воде и имеет наивысшую скорость абсорбции иода. Поэтому рекомендуемая методика может быть использована при установлении наличия механич. или хим. обработки крахмала. Н. Б.

63524. **Структура крахмала. Монтагю** (De structuur van zetmeel. Montagu M. van), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1955, 17, № 3, 122—127 (флам.).

Обзор. Библ. 70 назв. М. Г.

63525. **Пектиновые вещества. Ройо-Иpaнco** (Las sustancias pécticas. Royo Iranzo José), Rev. cienc apl., 1954, 8, № 40, 416—425 (исп.)

Обзорная статья. Часть I. Б. А.

63526. **Кленовый сироп. VIII. Простой и быстрый метод определения инвертного сахара в кленовом сиропе. Нагски, Уиллитс, Портер** (Maple sirup. VIII. A simple and rapid test for the analysis of maple sirup for invert sugar. Naghski J., Willits C. O., Porter William L.), Food res., 1955, 20, № 2, 138—143 (англ.)

Для получения кленовой пасты, засахаренного кленового сиропа с большим кол-вом мелких кристаллов сахарозы важно знать содержание инвертного сахара в сиропе. Если сироп содержит 0,5—2,0% инвертного сахара, то при сгущении образуются мелкие кристаллы сахарозы, при меньшем содержании инвертного сахара получается паста с более крупными кристаллами, что делает ее неудобной для намазывания на хлеб, а при большем кол-ве инвертного сахара — не достигается образование кристаллов. Для определения инвертного сахара рекомендуется быстрый и простой метод, легко выполнимый при отсутствии спец. лаборатории. Из пробы сиропа приготовляют 5 водн. р-ров с различным разбавлением (1 + 12, 1 + 20, 1 + 32, 1 + 40, 1 + 60), каждый из которых кипятят с препаратом «Clinitest», применяемым для определения сахара в моче. Окраску р-ров сопоставляют с эталонной окраской, с обозначенным процентом инвертного сахара и таким путем устанавливают с точностью до 1% содержание инвертного сахара в исходном сиропе. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 45335. Г. Б.

63527. **Предварительное сообщение о действии ультразвуковых волн на кристаллизацию меда. Калойереас** (Preliminary report on the effect of ultrasonic waves on the crystallization of honey.

Kaloyereas Socrates A.), Science, 1955, **121**, № 3140, 339—340 (англ.)

Установлено, что действие ультразвуковых волн предохраняет мед от кристаллизации и убивает содержащиеся в нем осмофильные дрожжи, улучшая, таким образом, качество меда. З. К.

63528 К. **Оборудование свеклосахарных, тростниковосахарных и рафинадных заводов. Том I. Получение сока.** Халупа (Strojní zařízení cukrovarů a rafinerii řepných a trtinovych, 1 dil, Vyroba težke štavy 242 (2). Chalupa J. S., s. 63 (1), s. obr. přil., Přehl. lit Věcny rejstřik, Praha, SNTL, 1954, 40 Kčs.) (чеш.)

63529 Д. **Разработка рациональной схемы непрерывного осахаривания крахмалистых заторов.** Денщиков М. Т. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, Л., 1956

63530 П. **Способ каталитического гидрирования сахаров** (Procédé pour l'hydrogénation catalytique des sucres [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1040994, 20.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2771 (нем.)]

Гидрирование осуществляют при повышенной т-ре и высоком давлении в присутствии гранулированных катализаторов (Ni-, Cu-катализаторы, силикагель, легко корродируемые сплавы Cu-Al, Ni-Al или Cu-Si, Ni-Si). Пример: вертикально установленную контактную трубу высокого давления наполняют 300 *л* гранулированного гелькатализатора SiO_2, содержащего $\sim$20%Cu, и свободное верхнее пространство трубы кусками Cu-сплава Рэнэя или легко корродируемого сплава Дьюара, затем непрерывно подают в трубу по 70 *л/час* нагретого до 100—110° 20%-ного водн. р-ра глюкозы, содержащего 28 *г* свежеосажденного $Ca(OH)_2$, и одновременно H_2, нагретого до 100—110°, при давл. 250 *атм* в кол-ве 20—40 *м³/час* (в пересчете на нормальное давление). Полученный прозрачный водн. р-р обрабатывают 1% активированного угля, фильтруют, сгущают под вакуумом и высушивают. Бесцветный продукт состоит из практически чистого сорбита с т. пл. 92°, содержит $<$0,03% сахара и $\sim$0,2% золы. Выход составляет $\sim$340 *кг/день*. Л. Ш.

63531 П. **Осветление растворов продуктов гидролиза крахмала** (Clarification of starch conversion liquors) [Bush, Beach Gent, Ltd]. Англ. пат. 714759, 1.09.54

К растворам продуктов гидролиза крахмала, имеющим pH$<$7 и загрязненным в-вами, которые могут быть удалены осаждением в виде хлопьев, прибавляют при т-ре$\geqslant$80° щел. в-ва в виде карбонатов, полуторакарбонатов, бикарбонатов и гидроокисей щел. металлов, а также фосфатов, силикатов и алюминатов щел. металлов для повышения pH до значений, при которых будет происходить образование хлопьев; затем прибавляют тонко измельченный бентонит, после чего удаляют взвешенные или осажденные в-ва из р-ра. Колл. в-ва вводят в р-р в виде гидрозолей или гидрогелей, более грубые в-ва — непосредственно как таковые. Если в р-ре содержатся красящие в-ва не колл. характера, к нему предварительно прибавляют отбеливающие в-ва, в частности, соли щел. и щел.-зем. металлов, хлористой, хлорноватистой и сернистой к-т. После удаления осадка р-р может быть обработан активированным углем. С. С.

63532 П. **Способ гидролитического гидрирования полисахаридов (в частности крахмала и его производных) каталитическим путем.** Лолкема, Вестен (Verfahren zür die hydrolysierende Hydrierung auf katalytischem Wege von Polysacchariden, insbesondere Stärke und Stärkederivaten. Lolkema Jan, Westen Hendrik Adraan van) [N. V. W. A. Scholtens Chemische Fabriken]. Пат. ГДР 3049, 23.08.54

Каталитическое гидролитич. гидрирование полисахаридов, главным образом крахмала и его производных, в гексит или смесь изомерных гекситов проводят в водн. среде на катализаторах гидрирования, в частности на Ni, который полностью или почти не содержит щел. в-в. Катализатор получают из р-ра металла осаждением щел. в-вами такими, как NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 или гидроокисью, карбонатом, бикарбонатом щел. металла споследующей обработкой образовавшегося осадка соединениями аммония. Напр., р-р 495 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 15 *л* воды смешивают с 400 *г* очищ. кизельгура и при 40° с 6680 *г* 5%-ного р-ра NH_4HCO_3; смесь размешивают 1,5 часа при 40°, затем отстаивают и декантируют жидкость; осадок кипятят с 15 *л* воды, отжимают на центрифуге, промывают горячей водой до исчезновения сульфата, сушат при 110° и восстановлением H_2 при 525° получают катализатор. Р-р 125 *г* крахмала в 125 *г* воды обрабатывают H_2 в автоклаве 75 мин. в присутствии 12,5 *г* катализатора при 200° и 120 *ат*. Продукт р-ции содержит 97% сорбита и 1,4% декстрина. При аналогичном гидрировании на катализаторе, полученном осаждением NaOH, продукт р-ции содержит 15% сорбита и 80% декстрина. А. Е.

63533 П. **Получение солей камеди катионным обменом.** Адамс (Formation of gum salts by cation exchange. Adams Dolor N.) [Harris-Seybold Co]. Пат. США 2694057, 9.11.54

Способ получения соли природной камеди состоит в том, что катионообменную смолу (представляющую собой высокомолекулярное соединение неметаллич. элемента IV группы), предварительно обработанную к-той, насыщают ионами NH_4^+ (действием NH_4OH) и обрабатывают аравийской камедью в водн. среде, получая аммоний-арабат. Б. К.

См. также: 61897, 62493, 62495, 62497, 62610; 17840Бх, 17892Бх, 17894Бх, 17911Бх, 18257Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

63534. **Влияние некоторых антибиотиков на грамположительные бактерии, загрязняющие пивоваренные дрожжи.** Страндсков, Боккелман (Effect of some antibiotics on gram positive bacterial contaminants of brewer's yeast. Strandskov F. B., Bockelmann J. B.), J. Inst. Brews., 1955, **61**, № 3, 237—240 (англ.)

Испытаны антибиотики: пенициллин, полимиксин, магнамицин, кандицидин, террамицин, ауреомицин, стрептомицин, субтилин, неомицин, тиомицин и бацитрацин; из них только пенициллин и неомицин оказались практически эффективными против *Lactobacillus pastorianus*, грамположительных палочек и кокков; некоторые из других антибиотиков оказались активными в статич. состоянии среды, но не при брожении; на дрожжи пенициллин и неомицин не действовали даже в больших концентрациях. И. Б.

63535. **Выход продукции на дрожжевых заводах.** Йонаш (Výtěžnost v droždárnách. Jonaš V.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 2, 26—29 (чеш.)

Приведены основные факторы, влияющие на выход дрожжей, а также современное состояние научного исследования и практики по этому вопросу. Обращено особое внимание на необходимость разработки и внедрения полунепрерывного и непрерывного способов произ-ва дрожжей. Е. Ш.

63536. Сравнительная экспериментальная оценка методов определения хлебопекарного достоинства прессованных дрожжей. Курамшин Ю. Н., Ауэрман Л. Я., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 4, 44—50

Проведено сравнительное изучение 6 методов оценки качества прессованных дрожжей: 1) определение подъемной силы дрожжей по ГОСТ 171—51; 2) то же по скорости 4-кратного подъема теста в форме до определенной высоты (Берлинский метод); 3) то же по всплыванию шарика теста в воде (метод А. И. Островского); 4) то же по приросту объема теста в мерном цилиндре (Ростовский метод); 5) определение бродильной активности дрожжей по газообразованию в водно-мучной среде; 6) пробная лабор. выпечка (объем и качество хлеба). Сравнительное изучение проведено на образцах пшеничной муки в двух сериях опытов: на одном образце муки 2-го сорта среднего хлебопекарного качества и на образцах муки разных сортов и различных по хлебопекарным свойствам. Первая серия опытов установила, что более чувствительными из испытанных методов оказались 4,1,3. Пробная выпечка хлеба не дала четких результатов для оценки качества дрожжей. Вторая серия опытов установила влияние хлебопекарных свойств муки на величины показателей качества дрожжей, особенно заметные при определении подъемной силы по 2 и 4 методу. Как и в предыдущем случае, опытная выпечка оказалась непригодной для оценки качества дрожжей. На основании полученных данных, для оценки качества дрожжей рекомендуются 1,3 и 5 методы. А. Е.

63537. Исследования в области применения термофильных дрожжей для производства кормовых дрожжей. Жултовская (Badania had zastosowaniem termofilnych ras drożdży w produkcij drozbzy pokarmowych. Zórtowska Irena), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 2, 92—93 (польск.)

Путем шестимесячных пересевов и культивирования, при все возрастающих т-рах от 34 до 40°, получены адаптированные термофильные дрожжи, которые обеспечили такой же выход кормовых дрожжей при 40°, как исходные (неадаптированные) дрожжи при 30°. За ходом адаптации дрожжей можно следить по окраске культуры на агаре и по окрашиванию дрожжевых клеток метиленовым голубым под микроскопом. Г. О.

63538. Методы селекции в производстве маточных дрожжей и их применение на сельскохозяйственных спиртовых заводах. Пиш, Паштека (Selekčné metódy, výroba násadného droždia a jeho uplatnenie v polnohospodárskych liehovaroch. Piš E., Paštek a L.), Kvasný prumysl, 1955, **1**, № 4, 75—77 (словац.; рез. русс., нем.)

Описаны методы селекции при выработке маточных дрожжей и результаты использования их для засева заторов в спиртовом производстве. Е. Ш.

63539. Зависимость коллоидно-химических свойств сладкого затора от температуры разваривания зерна. Забродский А. Г., Положишник А. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 33—43

Исследовалась возможность применения простейших методов коллоидно-хим. анализа для установления изменений, протекающих в зерне в сладком заторе. Для изучения изменения фильтруемости затора в зависимости от т-ры разваривания зерна применен фильтрационный анализ в том виде, как он используется для изучения свойств зерна и продуктов хлебопечения, в сахарном и других произ-вах. Кол-во твердой фазы определяли хим.-диастатич. методом по содержанию оставшегося в дробине крахмала. Потенциометрич. определение титруемой кислотности и pH фильтрата затора проводили иономером Егорова и Германа; цветность сусла определяли колориметром-фотоанализатором ФА-4Р. Установлено, что использование простейших методов коллоидно-хим. анализа может дать довольно полную характеристику разваренной массы зерна и полученного из нее затора, что позволяет углубить техно-хим. контроль процесса водно-тепловой обработки сырья в спиртовом производстве. В. Г.

63540. Метод ведения дрожжей на Петровском заводе технического спирта. Скалкина Е. П., Пыхова С. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 5, 44—47

На Петровском спиртовом з-де осуществлен метод размножения дрожжей на сусле, подкисленном до 0,8—0,85° против 0,9—1° по действующей инструкции. Эксперим. исследования показали, что культивирование дрожжей при пониженной кислотности обеспечивает: ускорение созревания дрожжей на 4—8 час. и соответственно повышение производительности дрожжевого отделения на 10—20%; увеличение кол-ва клеток в зрелых дрожжах с 65 млн., при кислотности 1—1,1°, до 82 млн., при кислотности 0,95—1°, и до 110 млн. в 1 *мл* дрожжей, при кислотности 0,8—0,85°; сокращение расхода к-ты на 15—20%. Г. О.

63541. О производстве спирта в Японии. Накагава (わが國アルコール工業の展望。中川理一郎), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, **13**, № 10, 33—36 (япон.)

63542. Влияние условий на перемещение жидкости в сосудах бродильной батареи. Яровенко В. Л., Спирт. пром-сть, 1955, № 3, 15—19

Осуществление непрерывного сбраживания крахмалистого сырья потребовало проведения лабор. опытов для выяснения динамики движения сахарного р-ра в последовательно расположенных сосудах. Приводится описание техники проведения опытов и полученные результаты. И. Б.

53543. Соображения о питании дрожжей и подкислении заторов на спиртовых заводах. Томечек (Uvaha o výžive kvasníc a okyselovaní v priemyselných liehovaroch. Tomeček D.), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 8, 338—343 (словац.)

Приведен колич. и качеств. состав питательных в-в мелассы, потребность в дополнительном питании для дрожжей и получение суперфосфатной вытяжки. Разобран вопрос подкисления заторов, влияния буферных в-в, выбора и определения кол-в к-ты. Приведено потребление питательных в-ва и кол-ва к-ты на 1 *гл* спирта на 12 спиртовых з-дах. Дан анализ работы заводов. Е. Ш.

63544. Из практики работы ликеро-водочной промышленности Венгрии. Трусова С. А., Спирт. пром-сть, 1955, № 3, 23—29

Приводятся рецептура и приемы изготовления ликеро-водочных изделий, получение полуфабрикатов, описание бетонных емкостей, применяемых для хранения спирта и спиртных напитков. И. Б.

63545. Определение зараженности патоки микроорганизмами. Сербинова Н. И., Тихомирова Е. И., Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 16—17

Предлагается видоизмененная проба на самоброжение. 5 *г* исследуемой патоки растворяют в 100 *мл* стерильной воды, добавляют 1% суперфосфатной вытяжки, помещают в термостат при 30—32°, через 24—48 час. микроскопируют и определяют кислотность среды. Нарастание кислотности после 48 час. составляет: для сильно зараженной патоки 0,7—1,2°; для дефектной — до 1,7—1,9° и выше, против максимума 0,5° для нормальных паток. Кол-во кислото- и слизеобразующих бактерий определяют по кол-ву выросших на

паточном агаре колоний. По характеру колоний отличают упомянутые бактерии друг от друга. Г. О.

63546. Устройство для отбора проб из бродильного чана. Бордун Н. Ф., Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 32

Устройство состоит из трубы, диам. 80—100 *мм*, длиной 1,5 *м*, вваренной в крышку бродильного чана. Нижний конец трубы открытый, а верхний конец закрывается шарнирной крышкой с уплотнением. Пробоотборник на 1 *л* опускают в чан через трубу на шарнирной проволочной штанге, прикрепленной к клапану пробоотборника, и во время его спуска масса постепенно набирается через два 6-*мм* отверстия в конусе пробоотборника. Заводские испытания подтвердили преимущества предлагаемого устройства. Г. О.

63547. Использование отходов спиртовой промышленности. Попов (Оползотворяване отпадъците от спиртната промишленост. Попов Ст.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 3, 23—24 (болг.)

Подчеркивается важность использования CO_2, дрожжей, глицерина, сивушного масла и др. побочных продуктов спиртового брожения на спиртовых заводах. И. С.

63548. Бочки для вина и спиртовых изделий и их использование. Вальтер (Fässer und ihre Behandlung. Walter Erich), Alkohol-Ind., 1954, **67**, № 9, 222—224 (нем.)

Приводятся практич. указания по обращению со вновь изготовленными и бывшими в употреблении бочками из разных пород древесины при заливе различными спиртными изделиями, а также по хранению порожней тары. И. Б.

63549. Технический прогресс и новаторский почин. Степанов И. А., Спирт. пром-сть, 1955, № 3, 34—37

Описывается внедрение новой техники на Ленинградском ликеро-водочном з-де: внедрение новых конструкций машин, автоматизированных поточных линий и новаторский опыт Л. А. Богдановой, обслуживающей четыре агрегата. И. Б.

63550. Болгарский натуральный (винный) коньяк. Желязков (Български естествен (винен) коняк. Желязков Б.), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 2, 108—111 (болг.)

Кратко описана технология приготовления коньяка в Болгарии, не отличающаяся от принятой в СССР. Впервые в Болгарии заложили коньячные спирты на выдержку в 1952 г. И. С.

63551. Улучшение качеств водки путем очистки ее ферроцианидом калия. Печев [Подобрение на ракиите посредством бистрене с калиев фероцианид (жълта кръвна сол). Печев К.], Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 2, 126—127 (болг.)

Для удаления солей тяжелых металлов, которые придают водке неприятный металлич. привкус и опалесценцию, предлагается обработка водки желтой кровяной солью (**I**). Для этого задается таннин из расчета 2—4 *г* на 100 *л*, затем **I**, потом желатин 2—4 *г* на 100 *л*. Через 6—8 дней отстоявшаяся водка отделяется от выпавшего осадка и фильтруется. Не допускается стояние на осадке более двух недель. Обработанная водка подвергается анализу на отсутствие в ней непрореагировавшей I. Г. В.

63552. Исследование хинных вин и хинных напитков. Гарелик (Contribución al estudio de los vinos quinados y bebidas a base de quina. Garelik Alfredo), An. Direcc. nac. quim., 1953, **6**, № 11, 20—21 (исп.)

Для колич. определения алкалоидов 100 *мл* напитка кипятят в фарфоровой чашке до удаления большей части алкоголя. Объем жидкости должен составлять 40—50 *мл*. Охлаждают, добавляют воды до 50 *мл*, переносят в стакан, смывая чашку водой, чтобы объем жидкости в стакане составлял ~70 *мл* и по охлаждении осаждают 20—50 *мл* 2%-ного р-ра пикриновой к-ты. Нагревают на водяной бане до растворения образовавшегося розового осадка и помещают на 24 часа в холодильник. Фильтруют под вакуумом, промывают ледяной водой до получения бесцветных промывных вод и еще отсасывают осадок в течение 10 мин. Осадок вместе с фильтром переносят в ступку, стенки которой покрыты порошком CaO, добавляют ~30 *г* CaO и тщательно растирают. Смесь помещают в патрон от экстрактора Сокслета, закрывают ватой и высушивают 2—3 часа при 100—105°. После охлаждения в эксикаторе патрон экстрагируют 3 часа безводн. эфиром. Вытяжку высушивают в тарированном кристаллизаторе досуха и определяют вторичным взвешиванием кол-во алкалоидов. Для идентификации часть осадка растворяют в эфире, 1—2 капли помещают на предметное стекло и высушивают на воздухе. Прибавляют 1—2 капли 0,1 н. H_2SO_4 или HCl и 1—2 капли реактива, высушивают и наблюдают под микроскопом характерные кристаллы. Для приготовления реактива 1 *г* $CuSO_4$ растворяют в 100 *мл* воды, нагревают на вод. бане и, после полного растворения, добавляют 10 *г* цитрата Na. Кипятят 1—2 мин. и по охлаждении 1 *мл* этого р-ра разбавляют 100 *мл* воды. Б. А.

63553. Колориметрическое определение сахаров в японской рисовой водке (сакэ). Нунокава, Харуки, Одзаки, Танака, Судзуки (比色法による還元糖の定量. 布川彌太郎, 春木清男, 尾崎孝, 山中勘一, 鈴木明治), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзаси, J. Soc. Brew. Japan, 1954, **49**, № 2, 38—44 (япон.; рез. англ.)

В результате определения редуцирующих сахаров в водке и в сусле колориметрич. методом (Sumner J. B. J., Biol. Chem., 1921, **47**; 1925, **62**, 287; 1925, 65, 393) установлено следующее: 1) метод пригоден для определения малых (0—2,5 *мг/мл*) и больших (2,5—25 *мг/мл*) кол-в сахаров; 2) при микроанализе применимы реактивы, указанные в оригинальном методе; при макроанализе фенол неприменим из-за чрезмерно интенсивного окрашивания; 3) фотометрирование ведут при 590 *мμ* для микро- и 600 *мμ* для макроколичеств; 4) метод пригоден для определения амилолитической способности различных энзиматич. р-ров. Т. Л.

63554. Осложнения в производстве бутанола под влиянием бактериофагов. Ковач (Zaburzenia w produkcji butanolu wywołane bakteriofagami. Kovats Jan), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 1, 17—21 (польск.; рез. русс., нем.)

При наличии в бражке бактериофагов (БФ) наблюдается лизис ацетонобутиловых бактерий, уменьшение их кол-ва до 10—20% исходного содержания и соответственное замедление процесса брожения, сопровождающееся повышением кислотности и недоброда бражки, при содержании ацетона в пределах 1—3 *г/л*. Установлено, что в молодых бактериальных культурах лизис наступает после 8—10 час., а в старших — после примерно 18 час. от момента заражения среды БФ. В период спорообразования бактерии не восприимчивы к воздействию БФ. Скорость обесцвечивания метиленовой сини (1 *мл* 0,05%-ного р-ра на 10 *мл* культуры) служит показателем действия БФ, под влиянием которой она уменьшается. В периоде лизиса бактерий обесцвечивание сини прекращается, после чего в р-ре появляются многочисленные нитковидные бактерии и обесцвечивание сини возобновляется, при одновременном снижении кислотности бражки. Опыты проводились в лабор. и заводских условиях. Приводятся показатели бражки по кислотности, бриксу, скорости обесцвечивания метиленовой сини, содержанию аце-

тона, pH затора: в нормальных условиях брожения, при наличии БФ, при наличии БФ и молочнокислых бактерий и при слишком низком исходном pH затора. Г. О.

63555. **О пивоваренных качествах некоторых сортов ячменя. Сташко С. П., Самойлова В. Е.**, Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1956, № 2, 20—35

Приводятся показатели по натуре, прорастаемости, экстрактивности, крахмалу, белкам и общим пивоваренным свойствам различных сортов ячменя, выращиваемых в СССР. Г. О.

63556. **Изучение хмеля. Батсле** (Etudes sur le houblon. Baetsle R.), Fermentatio, 1954, № 3, 104—119 (франц.)

Приводятся результаты определения гумулона и лупулона в хмеле в процессе созревания, сушки после сбора, увлажнения при хранении и последующего подсушивания. А. Е.

63557. **Вопросы химизма солодоращения. III. Наличие уксусной кислоты в воде после замачивания и тормозящая рост активность простых карбоновых кислот. Кук, Поллок** (Chemical aspects of malting. III. Presence acetic acid in steeping liquors, and germination-inhibitory activities of simple carboxylic acids. Cook A. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brewing, 1953, **59**, № 4, 313—316 (англ.)

Определены неорганич. и органич. в-ва воды из-под замочки ячменя, причем была обнаружена уксусная к-та. Определена тормозящая рост активность последней, ее гомологов и производных. Наибольшей активностью обладают изомасляная и фенилуксусная к-ты, слабой активностью — тиогликолевая. Активность остальных к-т почти одинакова. Приводятся соображения относительно сущности тормозящей активности кислот. Часть II см. J. Inst. Brewing, 1952, 407 Г. О.

63558. **Новые исследования по сушке хмеля. Уотсон** (Recent research on hop drying. Watson G. A.), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 10, 17—22 (англ.)

Описываются опыты по выяснению возможности сокращения времени сушки хмеля на сушилках на месте выращивания хмеля. Установлено, что отдельные лепестки, прицветники и стебельки высыхают скорее, чем целые шишки и притом не одновременно; в общем такая сушка себя не оправдывает и требует дальнейших изысканий. Наиболеее подходящая т-ра сушки 55—75° при скорости подогретого воздуха 7,5—19,5 *м/мин*; продолжительность сушки до 9 час. И. Б.

63559. **Влияние сепарирования на качественный состав пивного сусла. Мальцев П. М., Зазирная М. В., Великая Е. И., Вялько Е. Ф.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищевой пром-сти, 1953, № 13, 101—105

Изучались качеств. изменения мутного пивного сусла при 5-минутном сепарировании на лабор. осадочной центрифуге при 2000 об/мин. Полученные показатели сопоставлялись с показателями прозрачного сусла (ПС), отбираемого из кранов фильтр-пресса после производственной фильтрации мутного сока, который одновременно подвергался сепарированию. Остаток не растворимых в-в в ПС оказался одинаковым и в пределах 0,01—0,03 *г*/100 *мл*. Мутность сепарированного ПС почти вдвое меньше, за счет большего удаления коллоидов как до, так и после охмеления сусла. Цветность и pH ПС одинаковы. Содержание белковых в-в и декстринов в ПС практически одинаковое. Г. О.

63560. **Образование хлопьев пивными дрожжами. Гиллиленд** (The flocculation of brewers yeast. Gilliland R. B.), Brewers Digest, 1955, **30**, № 7, 45—48, 53 (англ.)

Дрожжи низового брожения по их способности образовывать хлопья и давать осадок могут быть разделены на четыре класса: 1. Дрожжи, не образующие хлопья ни в одну стадию брожения. 2. Дрожжи, образующие хлопья в последнюю треть брожения (практически наиболее подходящие). Дрожжи 3-го и 4-го классов образуют хлопья ранее и более энергично. Рассматриваются отличительные признаки хлопьев дрожжей, продолжительность сохранения ими своих признаков в заводской практике и роль наследственности в их сохранении. Приводятся теории, поясняющие механизм флокуляции, и подробно перечисляются факторы, положительно или отрицательно влияющие на возникновение и характер хлопьеобразования. И. Б.

63561. **Ускорение фильтрации пивного сусла. Зеликман И. Ф., Джамалов М. Д.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 11, 17—20 (рез. узб.)

Лабораторными опытами (в условиях, приближенных к производственным) установлено, что средняя скорость фильтрации пивного сусла за 40 мин. через слой устоявшегося осадка повышается на 30% при добавочном давлении от 0,07 до 0,34 *ати* и на 80% при добавочном давлении от 0,14 до 0,54 *ати*. Соответствующая реконструкция пивоваренного фильтрационного чана для фильтрации сусла под действием постепенно нарастающего давления увеличит производительность чана; даст возможность большого измельчения солода для повышения выхода экстрактивных в-в и снизит влажность дробины и сократит кол-во промывной воды. Г. О.

63562. **Подавление микрофлоры пива химическими веществами. Булгаков Н. И., Зубенко А. П., Антонова И. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та пивоваренной пром-сти, 1954, № 4, 40—47

Приводятся показатели обработки пива салициловой к-той, уротропином и H_2O_2. Установлено, что добавление к пиву, перед розливом, 0,01—0,015% H_2O_2 удлиняет срок стойкости пива до месяца, не влияя на его органолептич. качества. Г. О.

63563. **Очистка CO_2 для насыщения пива, с централизованным управлением производственными процессами. Крук, Тесмер, Зимба** (Centralized instrumentation plus purification makes more and better CO_2. Krueck Charles J., Tessmer R. G., Liemba John V.), Food Engng, 1955, **27**, № 7, 65—68, 174 (англ.)

Описан заводской процесс очистки CO_2, образующейся при брожении пива, для последующего насыщения последнего. Процесс очистки состоит из: 1) промывки водой — для удаления спиртов, эфиров, альдегидов и кетонов; 2) обработки р-ром $KMnO_4$, реагирующим с оставшимися органич. соединениями, хмелевыми смолами и серными газами, и 3) промывки водой для удаления остатков $KMnO_4$ и осаждения не удаленных при 1-й очистке. Далее CO_2 подвергается сжатию в охлаждаемых водой компрессорах до 17,5 *кГ/см²*; обезвоживанию во влагоотделительных танках и охлаждаемых осушителях и доведению до жидкого состояния в конденсаторах охлаждаемых жидким аммиаком. Не растворимые в жидкой CO_2 кислород и другие несконденсированные газы собираются в верхней части конденсатора и танка для хранения жидкого CO_2 и удаляются. Жидкая CO_2 испаряется, дезодорируется пропусканием CO_2 через активированный уголь, фильтруется и собирается в уравнительном танке, имея давление, необходимое для насыщения пива. Управление процессами очистки осуществляется из центрального диспетчерского пульта, оборудованного световой и звуковой сигнализацией, контрольными измерительными и регистрирующими приборами. И. Г.

63564. **Готовность пива к розливу. Джонсон** (Bottling of naturally matured beers. Johnson R.), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 4, 73—89 (англ.)

Подробно изложены практич. приемы выдержки пива

перед розливом, практика определения готовности и непосредственной подготовки к розливу, исходя из небольшой производительности з-да. И. Б.

63565. **Комплексная механизация розливного цеха.** **Бейлисс** (Complex handling simplified in multistory bottling plant. Bayliss John K.), Food Engng, 1955, **27**, № 1, 76—78, 188 (англ.)

Описан механизированный транспорт разной тары, начиная с выгрузки ее из автотранспорта, продвижения по цеху, хранению в нем и погрузки готовой продукции на автотранспорт. Особенность устройства обусловливается нахождением здания на косогоре с тремя этажами с одной стороны и четырьмя — с другой. И. Б.

63566. **Организация хранения бутылочного пива в заводских складских помещениях.** **Берд** (Handling and distribution of bottled beers. Bird W. E.), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 4, 91—102 (англ.)

Разбираются различные варианты многоярусного размещения ящиков с пивом в бутылках с использованием ящикоукладчиков; приведены экономич. соображения по механизации укладки. И. Б.

63567. **Испытание консервантов для сусла.** **Каэтану-Нуниш, Матамофи-Лоуренсу** (Verification de la valeur de quelques substances pour la conservation des mouts. Caetano Nunes A., Matafome Lourenco E.), Bull. Office internat. vin., 1955, **28**, № 296, 242—247 (франц.)

В целях сохранения виноградного сусла для определения его составляющих элементов, или для применения в качестве культуральной среды для посевов, испытывались: водн. 40%-ный р-р формальдегида (**I**) и 10%-ные р-ры хлороформа и сулемы. Для длительного сохранения сусла оказался пригодным только 40%-ный р-р **I** в дозах **1** *мл/л*, половина которого смешивается с суслом, а другая вносится на свободную поверхность. Для консервации сусла в микробиологич. целях он не пригоден, так как даже усиленная аэрация и фильтрация не устраняют его консервирующего действия. Г. В.

63568. **Расщепление белков при солодоращении и его контроль.** **Кольбах** (Der Eiwessabbau beim Mälzen und seine Kontrolle. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1955, **8**, № 6, 71—76 (нем.); **Fermentatio, 1955**, № 2, 55—70 (франц.)

Изложены данные о кол-ве белковых в-в ячменя, расщепляемых при солодоращении, и влияние времени проращивания, т-ры, степени замочки и качества ячменя и процесса сушки на степень расщепления белков. Рассматриваются данные об изменении содержания отдельных фракций белковых в-в и их влияние на пенообразующие качества пива. Н. Л.

63569. **Коррозия и образование осадка в пастеризаторах пива.** **Фуллер** (Control of slime and corrosion in brewery pasteurizers. Fuller Ralph E.), Amer. Brewer, 1954, **87**, № 4, 42—44, 67, 79 (англ.)

Рассматриваются способы предотвращения понижения pH воды, применяемой для нагрева металлич. пастеризаторов. Отмечается возможность применения органич. и неорганич. замедлителей коррозии и также циклич. соединений. Разбирается влияние микроорганизмов, присутствующих в воде и воздухе, на образование шлама, применение хлора, его соединений, четвертичных соединений аммония, хлорамина Т и пятихлористого фенолята натрия для устранения вредного влияния бактерий. Е. З.

63570. **Характеристика настаивания при верхнем брожении.** **Гопкинс** (Quelques caracteristiques de l'infusion en fermentation haute. Hopkins R. H.), Rev ferment. et inds aliment., 1955, **10**, № **4**, 177—181 (франц.)

Рассматривается применяемая в Англии технология приготовления пива. Вместо обычной варки солода производится настаивание солода строго при 65°. Большое внимание обращается на тщательность помола солода и на контроль содержания в ячмене азота, которого должно быть $\leqslant 1{,}5\%$. Рекомендуемые сорта ячменя: Спрат Аршар, Плюмаж Аршар, а также гибриды Эрль и Проктор. Для верхнего брожения применяются дрожжи *S. cerevisiae*. Фильтрация пива проводится на холоду, поэтому случаи помутнения при охлаждении пива бывают реже. Г. В.

63571. **Влияние ультрафиолетовых лучей на повышение биологической чистоты уксуса.** **Живель, Скиба** (Wpływ promieni nadfioletowych na podniesienie czystosci biologicznej octu. Zywiel Jerzy, Skiba Olimpia), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 11, 481—482 (польск.)

Установлено, что стерилизация уксуса может быть проведена с помощью УФ-лучей. Причем 1 *квт-ч* достаточен для очистки 720 *л* уксуса от *Bacterium xylinum* или 1000 *л* от *Anguilla aceti*. Описана схема аппаратуры. Я. Ш.

63572. **Ацетилметилкарбинол в продажном уксусе.** **Доро, Садини** (L'acetilmetilcarbinolo negli aceti del commercio. Doro B., Sadini Vittorio), Boll. Lab. chim. provinc., 1953, **4**, № 3-4, 85—87 (итал.)

Критерием качества виноградного уксуса является содержание $CH_3CH(OH)CO\,CH_3$(**I**) и иодное число; последнее обычно бывает тем выше, чем выше содержание **I**, определяемое количественно с помощью Ni-диметилглиоксима. В чистом виноградном уксусе **I** изменяется мало, в рыночных же образцах с примесью уксусной к-ты, полученной путем перегонки дерева или брожения сидра, оно колеблется в широких пределах. У одного и того же образца **I** остается практически постоянным даже через 60 дней. Однако величина иодного числа не всегда следует за величиной **I**, необходимо выработать более точный, не допускающий ошибок метод. З. Б.

63573. **Об одной проблеме в виноделии Болгарии.** **Личев, Чамов** (Върху още един проблем от нашето винопроизводство. Личев В. И., Чамов Никола), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 3, 147—151 (болг.)

Рассматриваются вопросы организации н.-и. работы. И. С.

63574. **Инфицирование сахарных растворов и фруктовых сиропов.** **Кучер** (Die Infektionen der Zuckerlösungen und Fruchtsirupe. Kutscher U.), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 24, 479—480 (нем.)

Обзор о развитии и жизнедеятельности микроорганизмов в высокосахаристых средах. Из микроорганизмов, способных развиваться на высокосахаристых средах, рассматриваются: плесневые грибы *Aspergillus* и *Penicillium*; дрожжи винные, пленчатые, красные, *Candida* и *Saccharomyces apiculatus*; слизеобразующие бактерии типа *Leuconostoc* и некоторые спорообразующие бактерии. Г. О.

63575. **Ионный обмен и его применение в виноделии.** **Берг В. А.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 1, 9—11

Дается краткая характеристика и общее применение искусств. ионообменных смол. Разбирается применение этих смол в виноделии для следующих целей: а) для корректирования кислотности вина; б) для получения винной к-ты из отходов виноделия; в) для удаления из вина излишка железа, кальция и калия, что обусловливает большую стойкость вин против помутнений; г) для разделения, очистки и выделения ряда компонентов вина с целью их идентификации. Обра-

ботка вина ионообменниками может производиться как динамическим, так и статическим способом. Г. В.

63576. К вопросу о молочном скисании и манитном брожении вин. Радучев, Стефанова (По въпроса за млечного вкисване и манитната ферментация на вината. Радучев Ст., Стефанова Мара), Лозарство и винарство, 1955, № 3, 157—161 (болг.)

При исследовании состава вин, подверженных молочно-кислому заболеванию, отмечается повышенный экстракт (37,5—73,7 *г/л*) и сахар (до 43,4 *г/л*), повышенная общая кислотность (до 11,77‰) и летучая (до 5,55‰), большое кол-во молочной к-ты (до 8,86‰). Повышенное содержание спирта не является задерживающим фактором. Оптимальный pH 4—6. При pH$<$3,3 развитие молочно-кислых бактерий почти полностью подавляется. Оптимальная т-ра 18—35°. SO_2 убивает бактерии при дозе 80 *мг/л*. И. С.

63577. Качество вин совхоза Бучум-Яссы урожая 1953 г. Потек, Гологан, Чобану (Calitatea vinurilor din podgoria Bacium — Iasi recolta anului 1953. Potec Ioan, Gologan Emil, Ciobanu Anatolie), Gradina, via si livada, 1955, **4,** № 7, 47—53 (рум.)

Исследованы 12 образцов вин из винограда урожая 1953 г. Сбор винограда производился в конце ноября месяца, когда часть винограда была замерзшей, а анализы вин (хранились в погребах) с 15.I по 15.III 1955 г. Результаты анализов (даны пределы): уд. в. 0,9900—0,9964; сухой остаток 15,41—29,82 *г/л*; недоброженный сахар 1,13—15,84 *г/л*; дозированный спирт 12,9—14,4%; общий спирт 13,0—15,1%; общая кислотность 2,83—4,08 *г/л* H_2SO_4; летучая кислотность 0,18—0,85 *г/л* H_2SO_4; pH 4,10—5,10. Лучшие показатели дали фетяска албэ и розовый французский мускат. А. М.

63578. О технологии столовых и десертных вин в Болгарии. Павлов (Към технологията на трапезните и десертните вина у нас. Павлов Димо), Лозарство и винарство, 1955, **4,** № 4, 207—213 (болг.)

На основании опыта болгарских и советских виноделов были переработаны технологич. инструкции приготовления вин. Для белых и красных столовых вин максим. т-ра брожения устанавливается в 28°, а предел сульфитирования перед брожением в 200 *мг/л*. Применение метабисульфита допускается в исключительных случаях. Допускается применение отъема $^1/_3$ бродящей массы в качестве дрожжевой разводки. Рекомендуется полнее использовать естественный холод для обработки вина в зимнее время. Определяется максим. срок снятия с дрожжей —через 40 дней после окончания бурного брожения. Для десертных вин вводится новая классификация, принятая в СССР. Г. В.

63579. Болгарский вермут. Чамов (Български вермут. Чамов Никола), Лозарство и винарство, 1954, **3,** № 2, 119—122 (болг.)

Приводятся 4 рецепта для приготовления вермута, основанные на настоях различных трав. Термич. обработка вермутов при низких и повышенных т-рах не дала положительных результатов. Хорошие результаты получились при добавлении экстрактов плодовых (груша, яблоко, вишня, черешня и т. д.). И. С.

63580. Помутнение и осветление вина. Бакырджиев (Размътване и избистряне на вината. Бакърджиев Никола Хр.), Лозарство и винарство, 1955, **4,** № 3, 189—192 (болг.)

Рассматриваются различные случаи помутнения вина, способы предохранения от помутнений и меры борьбы с ними. И. С.

63581. Возможность кислотопонижения. Кленк, Штреккер (Möglichkeiten der Säureminderung. Klenk, Strecker), Dtsch. Weinbau, 1955, **10,** № 21, 609—610 (нем.)

Общая кислотность играет важную роль при оценке вина, его качества и устойчивости. Винодельческие районы Германии расположены в северных областях страны, в силу этого часто получаются вина с очень высокой общей кислотностью, которую необходимо снижать. Известны несколько методов понижения кислотности: 1) при помощи $CaCO_3$; 2) подсахаривание сахарным сиропом; 3) биологич. кислотопонижение; 4) ионообмен (пока не распространен). В статье рассмотрены методы кислотопонижения с целью дать практические советы виноделам. Е. Д.

63582. Помутнение вина (оксидазный касс). Геров [Потъмняване на виното (оксидазно пресичане). Геров Ст.], Лозарство и винарство, 1955, **4,** № 6, 344—346 (болг.)

Рассматриваются признаки оксидазного касса вина и методы его предупреждения: сульфитирование (до 50 *мг/л*), нагревание (60—80° 30 мин., в зависимости от предварительной пробы), подкисление лимонной к-той (до достижения 6—7 *г/л*, титруемой кислотности в красных винах и 7—8 *г/л* в белых). И. С.

63583. Источники загрязнения вина металлами. Ранкин (Entry of metals into wine. Rankine R. C.), Austral. Brew. and Wine J., 1955, **73,** № 12, 56 (англ.)

Максимально допустимое содержание в австралийских винах Cu 1—2 *мг/л*, Fe 10 *мг/л*. Содержание Cu в винограде и сусле обычно около 1 *мг/л*, Fe 1—23 *мг/л* и даже до 51 *мг/л*. При брожении сусла удаляется 65—80% Fe, а также заметно уменьшается содержание Cu. Однако в дальнейших технологич. операциях, ввиду контакта с металлич. оборудованием, содержание металла увеличивается. Рекомендуется использование нержавеющей стали, пластмассы, стекла и хромирования как средств, предохраняющих от попадания металлов в вино. И. С.

63584. Электропроводность вина и ее применение в технологии виноделия. Георгиев, Георгиев (За електропроводността на виното и нейното приложение във винарската технология. Гергиев Ив., Георгиев Д.), Лозарство и винарство, 1955, **4,** № 3, 152—156 (болг.)

Рассмотрены физ.-хим. методы анализа вин (потенциометрия, полярография), основанные на явлении электропроводности (особенно подробно значение pH). Указывается на зависимость цвета красного вина от pH, на возможность действия при pH$>$3,3 бактерий, разлагающих винную к-ту, на увеличение антисептич. роли SO_2 при понижении pH, на возможность переоклейки желатиной при низких pH (в этих случаях рекомендуется яичный белок), на зависимость медного и железного касса от pH (оптимум pH для помутнений между 3 и 3,5). И. С.

63585. Получение R- и S-формы винных дрожжей и их значение для виноделия. Радучев, Стефанова (Получаването при винените дрожди на R и S — форми и значението им за винопроизводство. Радучев Ст., Стефанова М.), Лозарство и винарство, 1955, **4,** № 6, 346—351 (болг.)

При исследовании 8 местных винных рас дрожжей и ряда иностранных было показано наличие во всех случаях R- и S-форм. Даются рисунки колоний и таблица выходов спирта и сброженного сахара R- и S-формами различных дрожжей. Данные показывают, что некоторые расы дают повышенный выход спирта в случае R-форм, другие — в случае S-форм. И. С.

56386. К технологии красных столовых вин из сорта Гымза. Димов (Към технологията на гъмзовите

червени вина. Димов Б.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 4, 242—245 (болг.)

Красное столовое вино из сорта Гымза готовится по обычной технологии столовых вин. Рекомендуется во время бурного брожения ежедневное проветривание. Снятие с дрожжей и переливки также проводятся с широким аэрированием. И. С.

63587. **К технологии красных вин из сорта Гымза. Бакырджаев** (Към технологията на гъмзовите червени вина. Бакърджиев Ник. Хр.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 4, 239—242 (болг.)

Описывается технология приготовления красных вин из наиболее распространенного в Болгарии сорта винограда Гымза путем брожения на мязге. Подчеркивается необходимость правильной сульфитации. И. С.

63588. **К технологии красных вин из сорта Гымза. Печев** (Към технологията на гъмзовите червени вина. Печев К.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 4, 234—239 (болг.)

Подробно описываются условия произрастания винограда сорта Гымза в Болгарии (состав почв, вегетационная т-ра, кол-во осадков). Даются изменения в хим. составе вин из сорта Гымза, полученные при разной технологии. Брожение с плавающей шапкой дает лучшие результаты, чем с погруженной. И. С.

63589. **Динамика кислот и сахаров в процессе созревания винограда сортов Прослава, Мускат Красный, Мавруд. Иванов** (Динамика на киселините и захарите в процеса на зреенето на сортовете Прослава, Червен мискет и Мавруд. Иванов Трифон), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 3, 173—177 (болг.)

Даются таблицы и графики, характеризующие изменение к-т и сахаров в процессе созревания винограда сортов Прослава, Мускат Красный, Мавруд в сезон 1953 г. Рекомендуются сроки для сбора Прославы и Мавруда на шампанские виноматериалы, когда требуется высокая титруемая кислотность. И. С.

63590. **Правильная переработка урожая гибридных сортов винограда. Котаров** [Правилна преработка на гроздето от директнитесортове лози (хибридите). Котаров Ст.], Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 4, 214—216 (болг.)

Разбирается вопрос получения качественных вин из гибридов и в купаже с европейскими сортами винограда. Лисий привкус, характерный для гибридов, при выполнении всех условий, в вино не переходит. Из гибридов Террас № 20, Красный Зейбель № 1 и № 14 можно приготовить прекрасное вино типа Кагор. Из сорта Ноа готовится хороший виноградный сок. Г. В.

63591. **Улучшить качество вин из гибридов — прямых производителей. Скворцов Е. С.**, Бюл. науч.-техн. информ. Укр. н.-и. ин-т виноградарства и виноделия, 1955, № 1, 14—17

Для лучших гибридов винограда Зейбель №№ 1, 14, 128, 1000, 4986 (Золотой луч), Кудерк № 7120, Гайяр № 157, Бако № 1, Террас № 20, Кастель № 120, Ноа, Лидия, Изабелла указаны направление каждого сорта и приемы получения столовых и крепленых виноматериалов и вин. Г. В.

63592. **Получение натурального десертного вина из сорта Гымза без прибавления спирта. Деков, Цаков** (Получаване на естествено десертно вино от сорта Гъмза без прибавяне на спирт. Деков Людмил Игнатов, Цаков Димитър), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 4, 246—253 (болг.)

Опыты авторов подтверждают выводы С. В. Краснокутской (Виноделие и виноградарство СССР, 1950, № 9, 16) о возможности получения десертных вин без спиртования путем подсахаривания бродящего сусла. Дробное внесение концентрата более желательно. Таблицы и графики показывают динамику изменения различных компонентов вина при изготовлении натуральных десертных вин из сорта Гымза. И. С.

63593. **Получение вин из винограда, пораженного благородной гнилью. Рупп** (Gewinnung und Ausbau von Beeren- und Trockenbeerenauslesen. Rupp Ph.), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 22, 611—613 (нем.)

Описано приготовление вин из рейнских сортов винограда, пораженных благородной гнилью. Отмечено высокое качество этих вин и приведены данные их хим. анализа. О. З.

63594. **Производство разводки из чистой культуры дрожжей и правильная задача ее в сусло и плодовую мезгу. Пешаков Г.** (Производство на квас от селекционирани дрожди и правилно засяване на мъстта и плодовите каши. Пешаков Г.), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 4, 224—226 (болг.)

Описывается преимущество чистых культур дрожжей. Дается расчет необходимого кол-ва разводки и метод ее получения: стерилизация сусла при кипении 20—30 мин., задача культуры, добавление сульфатированного сусла через 24—36 час. для адаптации дрожжей к SO_2. После возобновления брожения прибавляется сульфитированное сусло. Описывается производственное получение больших кол-в дрожжевой разводки. И. С.

63595. **Исправление избыточной кислотности вин. Калугина Г. И., Малтабар В. М.** (Ындрептаря винурилор ку ачидитате де присос. Калугина Г. И., Малтабар В. М.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 6, 45—46 Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовеи, 1955, № 6, 46—47 (молд.)

Для выявления кол-ва мела, необходимого для снижения кислотности вина, рекомендуется пользоваться дегустационными показателями пяти проб обрабатываемого вина, после добавления мела в кол-ве 0,33 *г/л* во 2-ой, 0,66 *г/л* в 3-ей, 1 *г/л* в 4-ой и 1,33 *г/л* в 5-ой пробах, тщательного перемешивания и суточной выдержки. Контролем служит 1-ая проба. Проба с лучшим вкусом принимается за основу подсчета потребного кол-ва мела для обработки всей партии вина. Добавление 0,33 *г/л* мела снижает кислотность вина на 0,05%. Мел легко воспринимает посторонние запахи и вкус и его необходимо хранить в хорошо закрытой посуде, а старый мел перед употреблением тщательно промыть. Мел добавляют в вино в виде порошка, густой кашицы или водн. суспензии небольшими порциями при тщательном перемешивании. Между обработкой и розливом необходимо выдержать вино не менее 6 недель. Г. О.

63596. **Муравьиная кислота и инверсия. Фердибар** (Acido formico e inversione. Ferdibar), Apicoltore mod., 1954, **45**, № 11, 315—317 (итал.)

Рассматривается участие муравьиной к-ты (I) как катализатора в инверсии сахарозы нектара. Она дает кислую среду, необходимую для инвертирования сахара и является слабым катализатором. Если принять каталитич. способность HCl за 1, то у I она равняется 0,0153. Н. С.

63597. **О скорости инверсии сахарозы в игристом вине при вторичном брожении в закрытых приемниках. Де-Роза** (Sulla velocità di inversione del saccarosio in un vino reso spumante mediante rifermentazione in autoclave. Nota I. De Rosa T.), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 4, 123—126 (итал.)

При вторичном брожении вина в закрытых приемниках практически вся сахароза (кроме остающихся 0,02%) инвертируется приблизительно за 45 дней в перебраживаемый сахар. Однако и через 500 дней остаются

следы неперебраживаемых сахаров, содержавшихся в прибавляемой сахарозе. Н. П.

63598. **Опыт осветления десертных вин в цехе ДСП Винпром-Лясковец. Бырдаров** (Нашият опит относно бистрене на десертни вина в цеха на ДСП Винпром-Лясковец. Бърдаров Марин), Лозарство и винарство, 1955, № 3, 181—185 (болг.)

Описываются опыты по осветлению белых десертных вин желатином и танином. При пониженной т-ре (+5°) осветление идет быстрее, чем при обычной (15—16°). После осветления следует предохранять вино от аэрирования. И. С.

63599. **Содержание аммиака в винах и его изменение при старении. Аршинар, Будо** (La teneur en ammoniac des vins et sa variation au cours du vieillissement. Archinard Paul, Boudot Jean), Ann. falsific. et fraudes, 1955, **48**, № 553, 17—21; Progr. agric. et vitic., 1955, **143**, № 25-26, 368—373 (франц.)

Содержание NH_3 в молодых винах зависит от условий брожения, развития дрожжей и других микроорганизмов. Дрожжи жадно ассимилируют NH_3. При выдержке вина разные виды микодермы и уксуснокислых бактерий различно влияют на снижение содержания NH_3. Бактерии турна не изменяют кол-ва NH_3 или несколько увеличивают его в зависимости от их вида. Значительно увеличивает содержание NH_3 (до 40,8 *мг/л*) молочнокислые бактерии, вызывающие яблочно-молочное брожение. Н. П.

63600. **Охлаждение при обработке вин и фруктовых соков.**— (Refrigeration in the treatment of wines and fruit juices.—), Food Inds S. Africa, 1954, **7**, № 3, 27, 29, 31 (англ.)

Рассмотрены применения холода при изготовлении безалкогольных напитков, при стабилизации вина, при вымораживании вина для увеличения спиртуозности. И. С.

63601. **Анализы вина и их значение. Энгель** (Die Weinanalyse und ihre Auswertung. Engel Ferdinand), Österr. Weinzeitung, 1954, **9**, № 4, 19 (нем.)

63602. **Гидролиз сахарозы в процессе изготовления плодово-ягодных вин. Леснов П. П., Трубицына Т. Ф.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 4, 13—14

При изготовлении плодово-ягодных вин к моменту выпуска готовой продукции прибавленная при купаже сахароза почти целиком (за исключением десятых долей процента) переходит в инвертный сахар, поэтому в плодово-ягодном виноделии сахар следует учитывать в пересчете на инвертный. Н. П.

63603. **К изучению белкового состава вин. Андреевская Е. Г.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 4, 8—11

В осажденной танином белковой фракции вина методом двухмерной хроматографии на бумаге обнаружены следующие аминокислоты: продукты разрушения цистина, аспарагиновая и глютаминовая к-ты, лизин, серин, глицин, треонин, аланин, лейцин, валин, не определенная аминокислота, пролин, фенилаланин и тирозин. При осаждении белков спиртом обнаружены те же аминокислоты, кроме лизина, тирозина и неизвестной аминокислоты. Пятна некоторых к-т были слабее, чем при осаждении спиртом. Н. П.

63604. **Применение рефрактометра для определения времени сбора винограда. Серпа-Пиментел** (L'emploi du réfractomètre dans la détermination de l'époque de récolte. Serpa Pimentel E. M. Fr. de), Bull. Office. internat. vin., 1955, **28**, № 296, 235—237 (франц.)

Приведены результаты определения сахаристости 26 сортов винограда при помощи рефрактометра Цейса и данные, полученные хим. методом Лена и Эйнона и методом денсиметрии. Указано, что определение рефрактометром имеет ряд преимуществ: портативность прибора; незначительное кол-во сусла для анализа; быстрота определения и достаточная точность результатов. При определении сахаристости сусла после прессования или из бродильного резервуара необходимо учитывать, что малейшее содержание спирта в пробе влияет на правильность показания рефрактометра. Г. В.

63605. **Определение точки замерзания болгарских столовых вин. Тимова** (Установяване точката на замръзване на българските трапезни вина във връзка с третирането им с ниска температура. Тимова Люба), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 6, 351—364 (болг.)

Обзор, в основном советских работ, по обработке вин холодом. Даются т-ры замерзания 258 образцов болгарских столовых вин 1947 и 1949 гг. урожая (от—3,5° до—9,0°, преобладающее кол-во вин замерзало при —6,0°). Приведены практические советы по обработке вин при использовании естественного охлаждения. И. С.

63606. **Определение кетокислот в вине. Егоров И. А., Борисова Н. Б.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 23—25

Качественное и колич. определение кетокислот производится методом хроматографии на бумаге. К 10 *мл* исследуемого вина в делительной воронке добавляют 1—2 *мл* 0,4%-ного р-ра 2—4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl, перемешивают, выдерживают 45 мин., добавляют 5 *мл* эфира для извлечения образовавшихся гидразонов, перемешивают, сливают эфирный слой, повторяют извлечение эфиром 5 раз, выпаривают эфир, остаток подсушивают в вакуум-эксикаторе, растворяют в 3 *мл* 2 н. NH_4OH, многократно промывают эфиром до исчезновения окраски от добавления NaOH, наносят 0,1 *мл* на бумаге, используя в качестве р-рителя для нисходящей хроматографии смесь бутанола, этанола и воды (40 : 10 : 50). Для колич. определения вырезают из хроматограммы участки с разделенными гидразонами к-т, разрезают на мелкие куски, помещают в центрифужные пробирки, прибавляют 4 *мл* р-ра NaOH, перемешивают, через 10 мин. центрифугируют 20 мин. при 3000 об/мин, через 45 мин. колориметрируют прозрачный р-р и высчитывают содержание кетокислот в вине с помощью калибровочной кривой, построенной по данным определений х. ч. реактивов. Описанным способом обнаружены и определены в шампанском: пировиноградная к-та 15—18,5 *мг/л* и кетоглютаровая к-та 30—34 *мг/л*, а в вине соответственно: 7,5—23,5 и 17—36,5 *мг/л* к-т. Спектрофотометрич. исследованиями подтверждены результаты хроматографич. определения. Г. О.

63607. **Затворы для сосудов с пробами на алкогольное брожение. Каэтану-Нуниш, Матафоми-Лоуренсу** (Systèmes de bouchage des récipients dans les preuves de fermentation alcoolique. Caetano Nunes A., Matafome Lourenco E.), Bull. Office. internat. vin., 1955, **28**, № 296, 252—256 (франц.)

Испытывались затворы для сосудов, ставящихся на определение энергии брожения: 1. Пробки из гидрофобной ваты и 2. Затворы Мейссля с серной к-той. Для затворов брались 10, 25 и 50%-ные р-ры серной к-ты при одном и том же объеме. Для крепления затвора испытывались простая корковая пробка, парафинированная корковая пробка и резиновая пробка. Рекомендуется затвор с 50%-ной серной к-той с парафинированной корковой или резиновой пробкой. Г. В.

63608. **Новые пути контроля производства при помощи электрохимических замеров скорости дыхания**

дрожжевой взвеси. Тёдт, Лешбер, Тарнов (Neue Wege zur Betriebskontrolle durch elektrochemische Messung der Atmungsgeschwindigkeit von Hefesuspensionen. Tödt F., Leschber R., Tarnow H.), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 19, 381—384 (нем.)

Электрохимические замеры скорости дыхания дрожжей производились при помощи спец. прибора — гальванич. элемента. Скорость дыхания устанавливалась в 1%-ной взвеси дрожжей с добавкой 1% сахара. Найдена прямая зависимость между скоростью дыхания и конц-ией дрожжевых клеток. При сопоставлении конц-ии дрожжей в процессе их выращивания обычным методом, по кол-ву сухих в-в, и электрохим. путем расхождение составляло $<5\%$. Электрохим. замеры позволяют также определять одновременно и подъемную силу дрожжей и содержание посторонних дрожжей—несахаромицетов. Г. Г.

63609. Опыты по применению в виноделии некоторых новых видов танина и белковых осветлителей. Гарольо (Recherches experimentales sur l'emploi en œnologie de certains nouveaux types de tanin et de clarificateurs proteiques. Garoglio P. Giovanni), Bull. Office, internat. vin, 1955, **28**, № 296, 215—234 (франц.)

Осветление вина различными осветлителями: желатиной, альбумозой, протальбином, казеином сравнивалось с осветлением «красными кровяными шариками», называемыми «эноглобус», который добывается в промышленном масштабе из крови животных путем центрифугирования и сушки. «Эноглобус» дал прекрасные результаты. Разбирается классификация, хим. состав, свойства и применение в виноделии танинов различных источников: из галловых орешков, из листьев сумахи, из коры каштанов и из дерева квебрахо. Танин квебрахо применяется в Аргентине в промышленных размерах и дает хорошие результаты. Г. В.

63610. Применение кизельгура для фильтрации вина.— Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 1, 55—58

Описывается необходимая аппаратура для фильтрования вина через фильтры с кизельгуром в качестве наполнителя. Подробно рассматриваются различные дозаторы кизельгура. И. С.

63611. Современное оборудование и новые установки в виноделии. Нег р (Équipement moderne et nouvelles installations en oenologie. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1955, **143**, № 23-24, 336—344 (франц.)

63612. Центрифуга в виноделии. Майер (Die Zentrifuge bei der Weinbereitung. Mayer M.), Schweiz. Wein-Ztg., 1954, **62**, № 23, 384, 387, 389 (нем.)

Осадочная центрифуга, играющая важную роль в произ-ве соков и сидров, с успехом используется в виноделии для отделения взвесей, заменяя отстаивание и фильтрацию. Производительность центрифуги (*л/ч*) зависит от ее величины и колеблется: при произ-ве сладких сидров 600—3000, белого вина 500—2500 и красного 1000—5000. При обработке вино нагревается на 1° и в пусковой период (10—15 мин.) на 3—6°; иногда пуск осуществляется на воде с переходом на вино. Остановка требует 6—10 мин., разборка, удаление шламма и сборки центрифуги занимает 30—60 мин. Центрифуги выпускаются стационарного и передвижного типа. При окончательном осветлении за центрифугой включают кизельгуровый фильтр. Центрифуги рекомендуются также для осветления сока, поступающего с пресса, и применение ее дает возможность регулировать скорость брожения за счет предварительной очистки сока с удалением из него большего или меньшего кол-ва дрожжей. При окончательной очистке вина, полученного из центрифугированного сока, дрожжевой осадок рекомендуется использовать для исправления неудачных вин. Вино, обработанное на центрифуге, в значительной мере освобождено от воздуха, что задерживает развитие аэробных микро организмов (напр., уксуснокислое брожение). Н. Г.

63613. Двухлопастная пропеллерная мешалка. Тончий П. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 51—52

Описана горизонтальная пропеллерная двухлопаст ная мешалка, конструкции Савченко А. В., установленная на Новочеркасском винзаводе в квадратных железо-кирпичных резервуарах на 3000 *дкл*, через нижнее люковое отверстие. Мощность электромотора — 4,5—6 *квт*, максим. число об/мин. — 2800. На размешивание 3000 *дкл* вина требуется 25 мин. Г. О.

63614. Пригодность гибких искусственных шлангов для применения в бродильной промышленности. Махер (Die Eignung von flexiblen Werkstoffschläuchen als Getränkeleitungsmaterial in den Gärungsgewerben. Macher Lorand), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 4, 60—66 (нем.)

Пригодность гибких искусств. шлангов для применения в пищевой пром-сти определяется отсутствием в них соединений, вредных для здоровья или передающих продукту посторонние запахи и вкус, и механич. свойствами. Приводится описание методики исследования физ. свойств, хим. состава, стойкости к воздействию дезинфицирующих средств, щелочи и к-т; воздействия на вкусовые свойства напитка. Приведены результаты исследования 7 марок шлангов. Г. О.

63615. Технические усовершенствования на Браиловском сокоморсовом заводе. Танцюра В. В., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 4, 46—50

Увеличение выхода сока достигнуто внедрением в произ-во бункеров-сокоотделителей и салфеточного способа отжима сока. Применение особого прибора для налива соков в бочки устраняет потери сока и ускоряет работу. Применение особых пробоотборника и щупа гарантирует точность определения средних проб спиртованного сока и отработанного сырья. Н. П.

63616 К. Методы анализа в бродильном производстве. Доп. и испр. изд. Ямада (醱造分析法．増訂版．山田正一．產業圖書, 509 頁, 750 圓, Сангё-тосё, 1954, 509 стр., 750 иен) (япон.)

63617 К. Виноград и вино. Прохаска (Szölö és bor. Prohászka Ferenc. Budapest, Mezögazd. Kiadó, 1954, 237 l, ill., 13 Ft) (венг.)

63618 Д. Влияние коллоидных веществ на размножение и бродильную функцию дрожжей. Русаков В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1955

63619 Д. Очистка молочной кислоты ионитами. Силин Г. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

63620 Д. Превращения катехинов в процессе технологии вин типа мадера. Нуцубидзе Н. Н. Автореф. дисс. канд. биол. н., Груз. с.-х. ин-т, Тбилиси 1956

63621 Д. Окислительно-восстановительный потенциал как показатель контроля качества продукции при ускоренной обработке ординарных вин. Павлов-Гришин С. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

63622 П. Процесс получения пива и напитков. Кутс (Process for the manufacture of beer and the like. Coutts Morton W.) [Dominion Breweries Ltd]. Канад. пат. 506957, 2.11.54

Улучшенный процесс получения пива и других напитков из солода отличается предварительной обработкой сусла перед началом брожения. Сусло с повышенной плотностью отделяют от хмеля, охлаждают до т-ры близкой к т-ре замерзания и выдерживают до перехода в-в, которые желательно удалить, в нерастворимое состояние и в-в, стабилизирующих сусло, в фильтрующуюся форму. После этого нерастворимые в-ва удаляют и т-ру сусла повышают до требуемой для задачи дрожжей путем добавления горячей воды, которая одновременно понижает плотность сусла. А. Ж.

63623 П. Солодовый напиток. У о л (Matt beverage. Wahl Arnold Spencer) [Wm. J. Stange Co.]. Пат. США 2708164, 10.05.55

Патентуется солодовый напиток, содержащий в качестве антиокислителя гваяретовую или нордигидрогваяретовую к-ту или гомологи нордигирогваяретовой к-ты. В. Г.

63624 П. Способ удаления ионов тяжелых металлов из напитков, в частности вин (Verfahren zum Beseitigen von Schwermetallionen aus Getränken, insbesondere Wein) [Zyma-Blaes AG. Chemische Fabrik]. Швейц. пат. 301423, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6640 (нем.)]

К напитку добавляют безвредную соль легкого металла (Ca-соль) инозиттетра- или гексафосфорной к-ты и затем отделяют образовавшееся нерастворимое соединение ионов тяжелых металлов. Обработка осуществима также в присутствии осветляющих в-в (танин, желатина). Г. О.

См. также: 60611, 61686, 61910, 62457, 62496, 63360—63362, 63522; 17883Бх, 17896Бх, 18144Бх, 18159Бх, 18179Бх, 18180Бх, 18637—18641Бх, 18644Бх, 18648Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

63625. Автоматизация пищевой промышленности. Слейтер (Food automation nears. Slater Lloyd E.), Food Engng, 1953, **25**, № 12, 73—77 (англ.)

Описание показанных на чикагской выставке новейших приборов для управления процессами произ-ва пищевых продуктов. Отмечена миниатюрность и компактность представленных приборов и наличие большого кол-ва электронных счетных, вычислительных и анализирующих устройств. 33 фотографии. Г. Н.

63626. Значение сырья в пищевой промышленности. Пияновский (Znaczenie surowców w przemyśle spożywczym. Pijanowski Eugeniusz), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 3, 99—106 (польск.; рез. англ., русс.)

Обзор. Библ. 25 назв. А. П.

63627. Развитие технической и пищевой микробиологии в 1952—1955 гг. Якубовская (Rozwój mikrobiologii przemysłowej i srodków spożywczych w latach 1952—55. Jakubowska Jadwiga), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 1, 12—16 (польск.)

63628. Причины порчи и основные принципы консервирования пищевых продуктов животного происхождения.— (Uzroci kvarenja i osnovni principi konzerviranja zivotnih namirnica.—), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 12, 255—262 (хорв.)

63629. О применении ультрафиолетовой радиации для стерилизации некоторых объектов на пищевом производстве. Игнатович З. А., Оленьева Е. И., Вопросы питания, 1955, **14**, № 1, 39—44

Изучалась возможность применения УФ-радиации в целях стерилизации растительного масла для рыбных консервов, копченой салаки (полуфабрикат для шпрот), поверхности оборудования и рук рабочих. УФ-лучи дают положительный эффект при облучении подвижного слоя масла высотой ⩽0,5 *см*. Облученное масло приобретает бактерицидные свойства, остающаяся после облучения микрофлора погибает в первые сутки, но оно получает слабовыраженный вкус и запах стареющего масла. УФ-облучение металлич. и деревянных поверхностей рекомендуется как быстрый метод обезвреживания тары, рабочих мест и оборудования. Облучение инфицированных рук в течение 1 мин. по эффективности обезвреживания не уступает обмыванию рук хлорной водой. А. П.

63630. Вещества, подавляющие брожение. Лантини (Gli antifermentativi. Lantini Giorgio), Illustr. scient., 1954, **6**, № 58, 26—28 (итал.)

Описано подавляющее действие некоторых хим. в-в на развитие микробиологич. процессов, вызывающих порчу пищевых продуктов. А. П.

63631. Показатель эффективности стерилизации консервов. Морено-Кальво (Criterior de efectividad en la esterilizacion de la conserva. Moreno Calvo J.), Euclides, 1954, **14**, № 162, 301—310 (исп.)

Рассмотрен вопрос об эффективности стерилизации в зависимости от физ. свойств продуктов и бактериологич. обсемененности. А. П.

63632. Оценка качества жиров, мясных и рыбных консервов в процессе хранения. Шёйнеман (Zur Beurteilung der Lagerfähigkeit von Fetten, Fleisch — und Fischkonserven. Scheunemann Bruno), Lebensmittelindustrie, 1955, **2**, № 9, 227 (нем.)

Рекомендуется для оценки качества закладываемых на хранение жиров, мясных и рыбных консервов, а также проверки их качества во время хранения, комплексное исследование с использованием органолептич. (внешний вид, вкус, запах, консистенция), физ. (т-ра плавления, коэфф. рефракции), хим. (влажность, кислотность, pH, р-ция Крейсса, H_2S-проба и др.) и микробиологич. (наличие или отсутствие плесеней, дрожжей, бактерий Coli, спор различных бактерий и др.) методов анализа. В. Г.

63633. Быстрый метод определения жира в пищевых продуктах. Фукуба, Ямадзава, Инагаки (食品中の脂肪簡易定量法.博保，福場 山澤伸江，稲垣長典）日本農藝化學會誌， Нихон ногэй кагаку каиси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 1, 59—62 (япон.; рез. англ.)

Предложен метод определения жира, основанный на р-ции омыления. К навеске в-ва добавляют 10 *мл* 33%-ного р-ра KOH и 40 *мл* C_2H_5OH (96°) и кипятят 30 мин. После охлаждения добавляют 17 *мл* 25%-ной HCl и освободившиеся жирные к-ты экстрагируют 50 *мл* петр. эфира. 25 *мл* вытяжки титруют 0,1 н. NaOH в присутствии тимолового синего. В образцах с большим содержанием крахмала для омыления применяют спирт. р-р KOH. Приведены сравнительные данные определения жира в различных продуктах, полученные методом экстрагирования, по Готлибу-Розе, методу Бэбкока и методом омыления. Результаты анализов согласуются между собой. В. Г.

63634. Колориметрические методы определения железа, фосфора и кальция в пищевых продуктах. Вальдеита, Карбальидо (Metodos colorimetricos para la determinación de hierro, fósforo y calcio en alimentos. Valdehita T., Carballido A.), An. bromatol., 1954, **6**, № 4, 437—453 (исп.; рез. англ.)

Для определения Fe, P и Ca применялся спектрофотометр Бекмана. Одновременно изучалось предшествующее определению разрушение органич. в-ва. А. П.

63635. Определение посторонних примесей. Хансен (Über den «Filth»-Test. Hanssen Ernst-

g e o r g), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, **98**, № 6, 405—411 (нем.)

Приведены результаты исследования характера, происхождения и кол-ва посторонних примесей в сырье и готовых пищевых продуктах. А. П.

63636. **Посторонние примеси в пищевых продуктах. П е т е р с** (De onzuiverheden in onze voedingswaren. P e e t e r s G. P.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1954, **16**, № 1, 30—35 (голл.)

63637. **Пищевые продукты, их упаковка и хранение. Г а у** (Die Lebensmittel, ihre Haltbarkeit, Verpackung und Lagerung. G a u L.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 6, 439—440 (нем.)

Обсуждение вопросов правильного хранения пищевых продуктов. Подчеркивается необходимость проведения динамич. анализов пищевых продуктов (сырья, полуфабрикатов, готовых изделий), изучения не только физ-хим., но и физиологич. изменений при произ-ве и хранении их. Особое внимание уделено вопросам упаковки основных пищевых продуктов в вискозную, полиэтиленовую, поливинилхлоридную пленки и саран. Приведены результаты предварительных испытаний упаковки мяса в пленку, покрытую изнутри пакета лаком (целлюлозогидратная пленка). В. Г.

63638. **Аналитическое исследование пшеницы, импортированной из Турции.— I. Хлебопекарное достоинство. Л е й т е** (Estudio analitico del trigo de importacion procedente de Turquia.— I. Caracteristicas comerciales y calidad harino-panadera del mismo. L e y t e J.), An. bromatol., 1954, **6**, № 3, 293—298 (исп.; рез. англ.)

Исследование пшеницы показало, что она обладает удовлетворительными хлебопекарными свойствами, имеет повышенный натурный вес, богата белками, имеет средний индекс ферментации и дает высокий выход муки. Наиболее важным недостатком является высокое содержание примесей, составляющее, не считая примеси ржи, ~5,3%. Б. А.

63639. **Электронная обработка пшеницы и муки для прекращения размножения вредителей. Б е й к е р, Т а б о а д а, У а й а н т** (Electron treatment of wheat and flour to stop insect reproduction. B a k e r V. H., T a b o a d a O., W i a n t D. E.), Milling Prod., 1954, **19**, № 5, 1, 22—23 (англ.)

Приведены опыты по обработке зерна и муки, зараженных амбарными вредителями, потоком ускоренных электронов (УЭ). Биологич. и хим. действие УЭ аналогично действию рентгеновских и γ-лучей. Обработка УЭ не сообщает продукту радиоактивности при <21 млн. *в*. Проникновение УЭ в продукт менее, чем рентгеновских лучей того же вольтажа. Для получения потока УЭ был применен ускоритель Ван-де-Граафа с зарядом ~2 млн. *в*. Установлено, что дозы УЭ в 10 000 фер убивают яйца и стерилизуют взрослых насекомых. Дозы >10 000 фер повреждают семена пшеницы. Облучение в атмосфере инертных газов или вакууме снижает возможные изменения окраски, запаха и структуры продукта, но не исключает их полностью. Необходимы дальнейшие исследования влияния УЭ на процесс хлебопечения, хранение и питательные свойства муки. Г. Н.

63640. **Броматологическое исследование испанского риса. О к а** (Estudio bromatologico de arroces españoles. O c a J.), An. bromatol., 1954, **6**, № 2, 107—113 (исп.; рез. англ.)

Исследование различных сортов испанского риса (из провинций Валенсия и Калагорра) показало, что они содержат (в %): жира 0,73—1,84, крахмала 74,98—77,46, белковых в-в 5,06—7,75, общего азота 0,81—1,24, золы 1,15—1,38 и влаги 11,20—12,31. Б. А.

63641. **Изучение скорости сушки и качества необрушенного риса. И г а к и** (籾の人工乾燥に於ける速度る研究，居品質に關すと垣千尋），農業機械學會誌, Horё кикай гаккайси, J. Soc. Agric. Mach., Japan, 1955, **17**, № 1, 30—33 (япон.; рез. англ.)

Проведены опыты по изучению влияния т-ры сушки на скорость сушки и качество необрушенного риса. Получена ф-ла $E=(T/10-1)^2 \cdot H$, где E — удаленная влага в %, T — т-ра необрушенного риса в процессе сушки, H — продолжительность нагревания. Установлено, что, во избежание снижения качества, нежелательно поднимать т-ру необрушенного риса >40°. Г. Н.

63642. **Оценка цвета манной крупы при помощи фотоэлектрических рефлектометров. М а ц, Л а р с е н** (Evaluating semolina color with photoelectric reflectometers. M a t z S. A., L a r s e n R. A.), Cereal Chem., 1954, **31**, № 2, 73—86 (англ.)

Установлена возможность оценки интенсивности цвета манной крупы при помощи спектрофотометра по отраженному спектру при длине волны 435 *мμ*. Приведены результаты определений цвета серии проб приборами трех различных конструкций. Г. Н.

63643. **Хлеб и питание. Э й м о с** (Bread and nutrition. A m o s A. J.), Food, 1955, **24**, № 285, 209—211 (англ.)

Обсуждается вопрос о целесообразности прибавления к муке при выпечке хлеба 6% сухого обезжиренного молока. Г. В.

63644. **Значение ферментов и pH в выпечке хлеба из пшеничной муки. Р у с л ь, Ф р а ш е р л ь** (Rëndësija e matjeve të pH në prodhimin e bukës me grurë të mbirë. R u s l I s l a m, F r a s h ë r l M u h a r r e m), Teknika, 1954, **1**, № 2, 23—24 (алб.)

63645. **О стандартной методике лабораторного исследования хлеба. Ш п а к В. И.,** Вопр. питания, 1956, **№ 2**, 50—51

Указывается, что методика определения влажности, изложенная в ОСТ 5540, дает заниженные данные. Автор считает, что основной причиной является способ взятия навесок и рекомендует отбирть пробу от исследуемого хлеба ⩾ 75—100 *г* (вместо 12—15 *г*) и из нее брать 2—4 навески. Сушка хлеба в течение 40 мин. при 130° является недостаточной, продолжительность ее следует увеличить до 1 часа. В. Г.

63646. **Растительные камеди, их свойства и применение в хлебопечении. У э р б и н** (Vegetable gums their properties and uses in baking. W e r b i n S. J.), Baker's Digest, 1953, **27**, № 4, 21—23 (англ.)

Описаны свойства камедей из плодов рожкового дерева, траганта из кустарника *Astragalus*, произрастающего в Турции и Иране, из африканских акаций, из ствола индийского дерева *Sterculia urens*, камедей, получаемых из водорослей (агара), ирландского мха и альгинатов, камеди из бобов, произрастающих на юго-западе США, и пектина. Указаны способы применения различных камедей в качестве стабилизаторов при произ-ве меренг, изготовлении глазури и фруктовых начинок для хлебопекарных изделий. Приведены примерные рецептуры. Г. Н.

63647. **Лампы инфра-красного света и их применение в кондитерской промышленности. Ю б и ц** (De infra-roodstraler en haar technische toepassingsmogelijkheden. J u b i t z W e r n e r), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1954, **22**, № 6, 157—160 (голл.)

63648. **Способы изготовления кондитерских изделий I, II. Д о н к** (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk I. II D o n k A. B.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1955, **23**, № 2, 38—40; № 3, 71—72 (голл.)

63649. **Взбивание сливок для приготовления кондитерских изделий. Н и л ь с с о н** (Uppblåsningar av grädde. N i l s s o n A l b i n), Hyg. revy, 1953, **42**, № 7, 290—292 (швед.)

63650. Влияние условий производства и хранения кремов и кремовых изделий на их бактериальную обсемененность. Гессен А. И., Горфункель И. И., Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1953, **11**, 178—193

Изучены факторы, определяющие исходную бактериальную обсемененность кремов и кремовых пирожных и ее изменения при трехсуточном хранении. Определено, что основными источниками бактериального обсеменения кремовых изделий являются сливочное масло, ромовая мочка и какао-порошок. Установлена тенденция к уменьшению общей обсемененности кремов и кремовых изделий при трехсуточном хранении при 18—24° за счет уменьшения всех видов микрофлоры. Органолептич. свойства и кислотность сливочного крема при этом не изменялись, но так как они не изменяются при обсеменении пищевых продуктов токсигенным стафилококком, полученные результаты не могут служить критерием для гигиенич. оценки доброкачественности кремовых изделий. Подтверждено отмирание кишечной палочки в кремах. Для уменьшения общей бактериальной обсемененности кремовых изделий рекомендуют изменение условий хранения ромовой мочки и пропитывание бисквита ею путем пульверизации. Г. Н.

63651. Современная техника процесса перемешивания шоколадной массы. Кох (Het mengen van chokolade door een moderne bril gezien. Koch J.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1953, **21**, № 10, 222—223 (голл.)

Начало см. РЖХим., 1954, 31791

63652. Методы исследования, рекомендуемые Международным бюро по какао и шоколаду. 1. Отбор проб. 2. Органолептическое исследование. 3. Определение влажности. 4. Определение золы. 5. Определение щелочности золы. 6. Определение общего количества жира. 7. Определение содержания сахаров.— (Untersuchungsmethoden des Office International du Cacao et du Chocolat. 1. Die Probeerhebung. 2. Organoleptische Untersuchung. 3. Die Bestimmung der Feuchtigkeit. 4. Die Aschebestimmung. 5. Die Alkalitätbestimmung der Asche. 6. Die Bestimmung des Gesamtfettgehaltes. 7. Bestimmung des Zuckergehaltes.—), Internat. Fachschr. Schokolade — Ind., 1953, **8**, № 3, 78—79; № 4, 100, 106—110; № 5, 130; № 6, 162a (нем., франц.)

63653. Влияние способа хранения на содержание витамина С в яблоках. Богданский, Богданская (Wpływ przechowywania jabłek na zawartość witaminy C. Bogdańscy Kazimierz, Bogdańscy Halina), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 12, 446—451 (польск.; рез. русс., франц.)

При хранении 3 сортов яблок в течение 5 месяцев при 0,2 и 4° установлено во всех случаях уменьшение содержания витамина С по мере дозревания яблок, определяемого изменением плотности мякоти. В одном сорте отмечен синтез *l*-аскорбиновой к-ты в течение первого месяца хранения при 3-х температурных режимах. А. П.

63654. Применение озона при холодильном хранении плодов. Куприянов (Die Verwendung von Ozon bei der Obstkaltlagerung. Kuprianoff J.), Kältetechnik, 1953, **5**, № 10, 283—286 (нем.)

Озон препятствует появлению плесеней на цитрусовых и косточковых плодах и ягодах, стенах холодильных камер и таре, обезвреживает воздух от спор плесневых грибов, предотвращает побурение поверхности плодов. Рекомендовано ежедневное 2—3-час. озонирование при максим. содержании озона 2 *см*³/*м*³. В. Г.

63655. Вакуумная сушка овощей и других пищевых продуктов. Креста (Deshidratación en vacío de legumbres y otros productos alimenticios. Cresta Aldo), Tecnica e industria, 1954, **32**, № 481, 1415—1417, 1440 (исп.)

63656. Поведение хлорофилла в шпинате при сушке в камерной и распыливающей сушилках. Генест (Verhalten des Chlorophylls im Spinat bei der Kammer- und Zerstäubungstrocknung. Genest Christiane), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 8, 200—203 (нем.)

Приведены данные исследовательской работы по распаду хлорофилла в шпинате в зависимости от условий его сушки, предварительной обработки и хранения. Описана методика подготовки проб для калориметрич. анализа (экстракция смесью бензина, бензола и метанола). Дано описание воздушной камерной сушилки с паровым обогревом и рецеркуляцией, в которой проводились опыты сушки листьев шпината, уложенных на сита. Для сушки в распыленном состоянии шпинат, с добавкой $1^{1}/_{2}$—2-кратного кол-ва воды, измельчался до состояния текучей пульпы. В результате проведенных опытных работ установлено: 1) высушивание шпината является хорошим методом для консервирования; 2) оптимальные т-ры при камерной сушке 70—80°, при сушке распыливанием 65—80° (т-ре отходящего воздуха); 3) потеря хлорофилла в первом случае 10—20%, во втором 5—10%; 4) предварительная бланшировка шпината дает отрицательные результаты, увеличивая распад хлорофилла примерно вдвое; 5) благоприятно влияет незначительное подщелачивание пульпы шпината р-ром соды или фосфата натрия; 6) добавки органич. к-т (лимонной) влияет отрицательно. В шпинате обычной воздушной сушки сохраняется лишь незначительное кол-во хлорофилла. Торговый шпинат в консервных банках содержит только продукты распада хлорофилла. Оптимальными условиями хранения высушенного шпината является защита от действия света и влаги воздуха. Влияние кислорода воздуха на распад хлорофилла незначительно. Шпинат, высушенный методом распыливания, сохраняется несколько хуже шпината камерной сушки. Н. Г.

63657. Хроматографическое открытие салициловой кислоты в консервах из томатов. Вьетти-Микелина (Riconoscimento cromatografico dell'acido salicilico nelle conserve di pomodoro. Vietti-Michelina Maria), Ind. conserve, 1955, **30**, № 2, 116 (итал.)

Около 1 *г* консервов вносят в воду, подкисленную HCl, и трижды обрабатывают смесью этилового и петр. эфира (1 : 1) по 20 *мл*. Вытяжки объединяют и выпаривают до 1—2 *мл*. Хроматографируют нисходящим методом на бумаге Ватман № 1, применяя в качестве р-рителя *н*-бутиловый спирт, насыщ. водой. Проявитель 0,5%-ный р-р $FeCl_3$. В присутствии салициловой к-ты ⩾20 *мг/кг* появляется фиолетовое пятно, лежащее между пятнами ликопина и каротина. Б. А.

63658. Замораживание вишен. Штолль (Die Gefrierkonservierung der Kirschen. Stolle K.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, **64**, № 14, 262—264 (нем.)

Описание обычных методов замораживания вишен с косточками и без косточек, в сахаре и без сахара. Н. Т.

63659. Консервирование плодов в Швеции. Спорл (Fruit preservation in Sweden. Sporle Charles H.), Food, 1954, **23**, № 278, 407—411, 420 (англ.)

Изложены способы изготовления фруктовых соков, пюре, мармелада, а также способы быстрого замораживания плодов на з-де фирмы Findus. А. П.

63660. Сгущение соков при низкой температуре. Креста (Concentraciones de jugos a baja temperatura. Cresta Aldo), Técnica e industria, 1954, **32**, № 480, 1256—1258, 1330, 1331 (исп.)

Описание процесса и схемы установки для сгущения плодовых соков, пектиновых и др. р-ров при низких температурах. А. П.

63661. Изучение вопросов использования яблок X. Изготовление полноценных во вкусовом отношении сока и концентрата. Аса, Сибасаки, Сато, Сасаки, Такахаси (リンゴの加工に關する研究. 第 10 報. 加香清澄果汁及び濃縮果汁製造試驗. 麻生清, 柴崎一雄, 佐藤昭雄, 佐佐木淳夫, 高橋貞吾), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 4, 121—125 (япон.; рез. англ.)

Из семи сортов яблок готовили эссенции, которые добавляли в соки и концентраты, полученные обычным способом из тех же сортов яблок. Установлено, что для получения полноценного во вкусовом отношении концентрата необходимо добавление эссенции. Напитки, изготовленные из такого концентрата путем его разведения, превосходят по вкусу и запаху свежеотжатый сок яблок. В. Г.

63662. О составе фруктовых кислот швейцарских плодовых соков. Сообщение 2. Фруктовые кислоты швейцарских яблочных сусел. Таннер, Ренчлер (Über die Zusammensetzung der Fruchtsäuren von schweizerischen Obstsäften. 2. Mitteilung. Die Fruchtsäuren der schweizerischen Mostäpfelsäfte. Tanner H., Rentschler H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, **45**, № 4, 305—311 (нем.; рез. англ., франц.)

В соке швейцарских сортов яблок, используемых для изготовления сидра, найдены следующие к-ты (в % от общего содержания к-т): яблочная к-та 85, лимонная к-та 1—3, хинная к-та 3—20 (в зависимости от сорта яблок). В небольшом кол-ве обнаружена гликолевая к-та. В яблочном сидре найдены янтарная и молочная к-ты. Сообщение 1 см. РЖХим., 1955, 47893. О. Ц.

63663. Различное содержание фосфора в соке ананаса, приготовленном из мякоти у плодоножки и срединной части. Сантини (Differences in the phosphorus content of pineapple juices prepared from the eradicator meat and from the cylinders of the fruit. Santini Rafael Jr), Crisol, 1954, **8**, № 3, 33—35 (англ.; рез. исп.)

Содержание фосфора в соке ананаса из мякоти у плодоножки больше, чем в соке из срединной части плода. А. П.

63664. Успехи в области механизации молочной промышленности за последние 60 лет. Вюрдеман (De voortschrijdende mechanisatic in de zuivelindustrie gedurende de afgelopen 60 jaar. Würdemann W.), Zuivel, 1955, **61**, № 13, 273, 275, 277, 279, 281 (флам.)

63665. Обзор достижений в области изучения молока. Раздел В: бактериология и микология в молочной промышленности.— (Reviews of the progress of dairy science. Section B: bacteriology and mycology applied to dairying.—), J. Dairy Res., 1955, **22**, № 3, 391—424 (англ.)

Обзор литературы за 1952—1954 гг. по микрофлоре молока и молочных продуктов. Библ. 519 назв. В. Н.

63666. Молочная промышленность Франции. Аддисон (The French dairy industry. Addison George), Milk Ind., 1955, **36**, № 5, 69—70 (англ.)

63667. Точка замерзания коровьего и буйволиного молока. IV. Влияние некоторых факторов на точку замерзания молока. Дхармараджан, Венкатес-Рао, Дастур (Freezing point of cow and buffalo milk. IV. Effect of some factors on the freezing point of milk. Dharmarajan C. S., Venkateswara Rao R., Dastur Noshir N.), Indian J., Veterin. Sci. and Animal Husbandry, 1953, **23**, № 4, 249—267 (англ.)

Установлено, что т-ра замерзания (ТЗ) коровьего молока после 220 дней лактации повышается. Увеличение кислотности на 0,01% повышает ТЗ коровьего молока на 0,0036°, буйволиного— на 0,0038°. Подснятие жира и пастеризация не оказывают на нее заметного влияния. Добавление воды снижает ТЗ. Добавка крахмала не оказывает влияния, а добавка сахара повышает ТЗ (1% сахара маскирует присутствие 15% воды в молоке). Присутствие восстановленного молока слегка снижает ТЗ. Часть III см. Indian J. vet. Sci., 1950, **20**. А. Г.

63668. Влияние кислотности на электропроводность молока. Руге-Ленартович (Wpływ kwasowości na przewonictwo elektrolityczne mleka. Ruge-Lenartowicz Romualda), Roczn. Państw. Zakł. Hig., 1954, **5**, № 1, 91—102 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована зависимость удельной электропроводности (УЭ) цельного молока (38 образцов) и разбавленного водой (27 образцов) от кислотности в интервале 7—27° Сокслета — Генкеля (СГ). Установлено, что при повышении кислотности цельного и разбавленного молока УЭ при 25° увеличивается в среднем на $0{,}8 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ на 1° СГ. УЭ большинства образцов цельного молока при 7° СГ составляет $51{,}68—57{,}84 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$, РМ при тех же условиях имеет УЭ $< 51{,}0 \cdot 10^{-4}$*ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Чем больше добавлено воды, тем меньше снижение УЭ. Установлены средние значения падения УЭ молока на 1% добавленной воды: в интервале 0—20%—$0{,}35 \cdot 10^{-4}$; 20—40% — $0{,}278 \cdot 10^{-4}$; 40—60% — $0{,}208 \cdot 10^{-4}$; 60—80% — $0{,}15 \cdot 10^{-4}$; 80—100%—$0{,}161 \cdot 10^{-4}$; 100—150%—$0{,}108 \cdot 10^{-4}$; 150—200% — $0{,}072 \cdot \cdot 10^{-4}$*ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. W. Turnowska

63669. Возможности стерилизации молока. Матальяна-Вентура (Posibilidades actuales de la esterilización de la leche. Matallana Ventura Santiago), Rev. industr. y fabril., 1954, **9**, № 88, 30—33 (исп.)

Описание установок систем Вебстера и Шторка для непрерывной стерилизации молока в бутылках. При стерилизации молока полностью разрушается витамин С и 14—30% витамина B_1. Б. А.

63670. Соотношение между продолжительностью редуктазной пробы и количеством бактерий в молоке до и после пастеризации. Джонс (Relation between reduction times and plate counts of milk before and after pasteurization. Johns C. K.), J. Milk and Foof Technical, 1954, **17**, № 12, 369—371 (англ.)

Изучена зависимость между временем восстановления метиленовой сини и резазурина и кол-вом бактерий в молоке до и после пастеризации. Результаты исследований показали высокую корреляционную зависимость между этими показателями в летний период времени года; для зимнего она проявлялась в меньшей степени. Н. Б.

63671. Удаление кальция из молока. Дент (How to make decalcified milk. Dent C. E.), Helv. paediatr. acta, 1955, **10**, № 1-2, 165—166 (англ.)

Удаление Са из молока производят на ионообменной колонке. 700 *мл* гомогенизированного молока со скоростью 70—80 капель/мин. пропускают через ионообменную смолу, предварительно тщательно промытую и заряженную ионами Na или Na и K. Первые 80—100 *мл* молока обрабатывают вторично. Обработанное молоко должно содержать $\leqslant 0{,}4$ *мг* Са в 100 *мл*. Н. Б.

63672. Новейшие достижения в области получения питьевого молока. Беднарчик (Najnowsze osiągnięcia w zakresie produkcji mleka spożywczego. Bednarczyk Władysław), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 11, 15—16 (польск.)

Обзор новых видов тары для молока. Я. Ш.

63673. Действие света на молоко в стеклянной и бумажной таре. Матссон (Inverkan av ljus på glas-

mjölk och tetra pakmjölk. Mattsson Sonja), Svenska mejeritidn., 1954, **46,** № 36, 501—504, 507—508 (швед.)

63674. Натриевая соль фенолфталеинофосфорной кислоты в качестве показателя пастеризации. Гаёс (Sol sodowa kwasu fenolftaleinofosforowego jako wskaźnik pasteryzacji. Gajos Eugeniusz), Med. weteryn., 1954, **10,** № 11, 663—664 (польск.)

Предложен метод проверки пастеризации молока определением фосфатазы при помощи натриевой соли фенолфталеинофосфорной к-ты, основанный на свойстве фосфатазы разлагать эфирную связь фосфорной к-ты с образованием при этом розового окрашивания. Приведен способ приготовления реактива и описано выполнение качеств. пробы. Правильно пастеризованное молоко дает розовато-красное окрашивание, сырое молоко остается белым. Л. Ш.

63675. Пороки вкуса и устойчивость витаминов в молоке. Дорн (Flavor and vitamin stability in fluid milk. Dorn H. W.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1953, **46,** May, 73—82 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. А. П.

63676. Быстрый способ определения кальция в молоке. Бохов (Schnellbestimmung des Calciums in der Milch. Bochow Karl), Dtsch. Milchwirtsch., 1954, **1,** № 2, 26—29 (нем.)

Определение кальция в молоке производили измерением pH при добавлении оксалата на потенциометре с каломельнохингидронным электродом. Электрод сравнения и измеряющий электрод погружали вместе с термометром и стеклянной палочкой в стакан с 10 *мл* молока. Из микробюретки по 0,4—0,5 *мл* добавляли 1/4 н. Na- или NH_4-оксалата. После каждой добавки оксалата и перемешивания отсчитывали показания шкалы ионометра. Добавление оксалата производили до установления постоянного значения pH. Продолжительность измерения 8—10 точек при титровании 30—50 мин. Результаты титрования с учетом температурной поправки изображали графически. Точка перелома кривой титрования показывала расход оксалата в *мл*. Кол-во оксалата в *мл*, умноженное на 7, дает *мг* CaO в молоке. Приведены таблицы и кривые титрования пастеризованного молока, пахты, сыворотки, молока с различной кислотностью, нейтрализованного и восстановленного. Е. Ж.

63677. Обзор метода с детергентом BDI. Лукас (Reviewing the BDI detergent test. Lucas P. S.), Milk Plant Monthly, 1954, **43,** № 6, 39, 40, 44 (англ.)

Описан метод определения жира в молоке и сливках с применением детергента BDI вместо H_2SO_4. Для растворения белков и выделения жира применяются два реактива: 1) 7 *г* Na-тетрафосфата и 3 *г* Тритон X-100 в 100 *мл* воды, 2) 50%-ный метиловый спирт. Аппаратура та же, что при определении по методу Бэбкока. Определение жира можно проводить с центрифугированием или без него. Точность метода такая же, как и метода Бэбкока. Н. Б.

63678. Химия йогурта. Сообщение II. Исследование применимости цветной реакции на ацетальдегид для оценки йогурта. Шульц, Фосс, Клей (Beiträge zur Chemie des Joghurts. II. Mitteilung. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Acetaldehyd-Farbreactionen zur Beurteilung von Joghurt. Schulz Max Erich, Voß Eberhard, Kley Walter), Milchwissenschaft, 1954, **9,** № 11, 361—365 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Пользуясь цветной р-цией на ацетальдегид с нитропруссидом натрия, гексаметиленимином или пиперидином, можно установить степень выраженности вкуса и аромата йогурта. Типичное для нормального йогурта содержание ацетальдегида (0,005%) зависит не только от качества применяемой закваски из чистых культур, но и от состава молока. В сгущенном молоке, а также в овечьем или козьем, обычно обнаруживается пониженное содержание ацетальдегида. Показано, что это вызвано способностью ацетальдегида вступать в р-цию с некоторыми аминокислотами. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 45439. А. Г.

63679. Бактериологические показатели качества мороженого. Лезник А. П., Вопр. питания, 1956, № 2, 57

На основании 447 бактериологич. анализов мороженого на разных стадиях процесса его изготовления установлено, что при строгом соблюдении санитарных правил на произ-ве в 1 *мл* мороженого может содержаться ⩽100 000—20 0000 микробов, т. е. меньше, чем допускается ГОСТ. В. Г.

63680. Применение животных жиров при изготовлении замороженных десертных продуктов. Халл (Meat fat improved frozen dessert. Hull M. E.), Food Engng, 1954, **26,** № 8, 133, 152, 155 (англ.)

Наряду с ранее применявшимися гидрированными растительными маслами рекомендуется применять животные жиры для добавления в замороженные десертные продукты, в рецептуру которых не вводится жир, напр. в мороженое и т. п. Описаны свойства таких жиров, требования, предъявляемые к их качеству согласно разработанной балльной системе оценки, приведены образцы фабричной маркировки. В. Г.

63681. Дестабилизация сливок при различной температуре. Фавстова В., Влодавец И., Молоч. пром-сть, 1955, № 7, 38—39

Изучалось влияние содержания жира в сливках, не подвергающихся механич. перемешиванию, на степень их дестабилизации при различной т-ре. Установлено, что нагревание и выдержка высокожирных сливок при т-ре 100° приводит к заметной дестабилизации только при содержании жира 90% и выше. Охлаждение сливок до т-ры 20—22° повышает дестабилизацию при жирности ~75%. Дальнейшее снижение т-ры до —10° вызывает полную дестабилизацию сливок с жирностью 45%. В. Ф.

63682. Новый метод пастеризации и дезодорации сливок в маслоделии. Каттелл (The pasteurization and deodorization of cream for buttermaking; a new method. Cuttel J. R.), Dairy Inds, 1954, **19,** № 3, 218—222 (англ.)

Фирма APV в Англии предложила новый метод пастеризации и дезодорации сливок, существенно отличающийся от известной вакреации сливок, и систему аппаратов. Установка состоит из пластинчатого аппарата, трех вакуумных колонок и конденсатора смешения. Обрабатываемые сливки проходят 1-й регенератор, где предварительно подогреваются, 1-ю дистилляционную колонну, где разбрыгиваются и промываются вторичным паром, 2-й регенератор, 2-ю и 3-ю колонны, где также разбрызгиваются и промываются. Перед входом в каждую колонну сливки подогреваются острым паром так, что т-ры равны: 1-я колонна — вход 71,1°, выход 65,6°, 2-я колонна — вход 90,6°, выход 85,0°, 3-я колонна — вход 93,3°, выход 90,6°. Из 3-ей колонны сливки поступают в регенератор, а затем охлаждаются водой. В 3-ю колонну снизу подается острый пар, который противотоком омывает сливки. Вторичный пар из 3-й колонны поступает во 2-ю, из 2-й в 1-ю, а из 1-й в конденсатор смешения. Воздух и неконденсирующиеся газы отсасываются эжектором. Использование вторичного пара дает большую экономию топлива и воды для конденсации. Расход топлива составляет 100 *кг* на 1 *т* масла. Процесс отличается слабым механич. действием на сливки, что уменьшает отход жира в пахту. Н. Б.

63683. Опыты по сбиванию масла под вакуумом. Стургордс, Ауле (Försök med vakuumältning

av smör. Storgärds Torsten, Aule Olaf), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 46, 651—652,655—656, 659 (швед.)

63684. **О пороке масла «оленстый привкус». Свартлинг** (Om smörfelet «oljig smak». Swartling Per), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 42, 593—596, 599—600 (швед.)

Обзор. Библ. 22 назв. А. П.

63685. **Оленстый привкус в сливочном масле. Часть II. Коноки, Уилкинсон** (An occurence of «oily» flavour in butter. Part II. Conochie J., Wilkinson R. A.), Austral. J. Dairy Technol., 1953, **8**, № 3, 96—97 (англ.)

Изучен случай выработки масла пониженного качества с оленстым привкусом на з-де, где для сливок имелся трубопровод из луженой меди с поврежденной местами полудой, отдельные части которого изготовлены из медных сплавов. В масле из первых порций сливок содержание меди составляло 0,32, из последующих — 0,11 *мг/кг*. Вкус масла при оценке на третий день в первом случае олеистый, а во втором невыраженный. Часть I см. РЖХим, 1956, 38121. А. Г.

63686. **Окислительные процессы в масле. Андерсен, Фискер** (Oxydationsprocesser i smør. Andersen K. P., Fisker A. N.), Nord. mejeritidsskr., 1954, **20**, № 12, 191—193 (дат.)

63687. **Об определении триацетина способом хроматографии на бумаге. Чаруттн, Тамбурини** (Sul riconoscimento della triacetina mediante la cromatografia su garta. Cerutti Giuseppe, Tamburini Alberto), Latte, 1954, **28**, № 6, 343 (итал.; рез. англ.)

При фальсификации животного масла (ЖМ) инородными жирами обычно понижается число растворимых в воде летучих к-т, во избежание чего добавляется триацетин (I). Предлагается и описывается хроматографич. способ определения I. Образцы расплавленного и профильтрованного ЖМ обрабатываются по способу Рейхерта — Мейссля. Р-ры водорастворимых летучих к-т переводятся в соответствующие аммиачные мыла и последние хроматографируются на бумаге. Р-рителем служит смесь равных частей 95%-ного этилового и изобутилового спиртов с добавкой 1% NH_4OH (уд. в. 0,888). Проявитель—водн. 0,05%-ный р-р бромфенолового голубого. По величине R_f можно судить о примеси I. Предел чувствительности способа — примесь до 0,5% I. А. Я.

63688. **Механизация в производстве сыра. Сторгордс** (Osttillwerkningens mekanisering. Storgårds T.), Svenska majeritidn, 1954, **46**, № 3, 29—32, 35—36 (швед.)

Обзорная статья. А. П.

63689. **Влияние условий свертывания молока на внешний вид и корку сыра. Лудин** (Inverkan av ystningen på ostens yta och skorpa. Lodin L. O.), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 48, 681—684, 687 (швед.)

63690. **Наведение корки на сыры растительным маслом. Зейлстра** (Het oliën van de kaaskorst. Zijlstra B.), Zuivel, 1954, **60**, № 49, 1049, 1051, 1053 (голл.)

63691. **Современная точка зрения на процесс созревания сыров.**— (De wetenschap van vandaag over de kaasrijping.—), Zuivel, 1955, **61**, № 1, 4—5; № 2, 24—25, 27 (фламанд.)

63692. **Маслянокислое брожение в сырах. Шёстрём** (Smörsyrajäsning i ost. Sjöström Gunnar), Svenska mejeritidn, 1954, **46**, № 43, 609—613 (швед.)

Обзорная статья. А. П.

63693. **Содержание кальция и фосфора в твердых сырах. Матссон** (Kalcium- och fosforhalten i hårdost. Mattsson Sonja), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 2, 15—16, 19 (швед.)

63694. **Расщепление жира в шведских твердых сырах. Шёстрем, Вилларт** (Fettspjälkning i svensk hård löpeost. Sjöström Gunnar, Willart Stig), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 18, 277—280, 282—284, 287 (швед.)

63695. **Оценка качества сыров. Сундстедт** (Ostbedömning och typvariation. Sundstedt Rolf), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 51, 723—726 (швед.)

63696. **Маркировка сыра. Шульц, Зигфрид** (Käsekennzeichnung durch Kunststoffmarken. Schulz Erich Max, Siegfried Hans), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 4, 120—121 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан новый способ маркировки твердых и полутвердых сыров с применением букв и цифр из полистирола. Последние имеют ряд преимуществ перед казеиновыми: не подвергаются воздействию микроорганизмов и щелочей, хорошо запрессовываются в сырной массе, легко различимы. Они могут изготовляться различного цвета и формы при наибольшем диам. 45 *мм* и весе 1,4 *г*. В. С.

63697. **Холод — важный фактор при хранении сыра. Корра** (Il freddo fattore preponderante nella conservazione del formaggio. Corra Franco), Freddo, 1955, **9**, № 4, 31—33 (итал.)

Обзор. Библ 7 назв. А. П.

63698. **Реконструированный молочный завод в деревне Хейзе (Брабант).**— (Gemoderniseerde zuivelfabriek te Heeze een sieraad.—), Zuivel, 1955, **61**, № 11, 207—209 (фламанд.)

63699. **Качество мяса. Даль** (Köttkvalitet. Dahl O.), Nord. jordbrugsforskn., 1954, **36**, № 1-4, 377—379 (швед.)

Рассматриваются физ., хим. и органолептич. свойства мяса. А. П.

63700. **Изучение химического состава баранины. Пальмин В. В., Боткина А. Г., Шахназарова М. Н.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1953, № 5, 51—63

Изучался хим. состав с учетом морфологич. строения отрубов туш различной упитанности баранов-валухов в возрасте 1—1,5 года. Установлено, что с повышением упитанности от нижесредней до средней содержание жира увеличивается в 2 раза, от нижесредней к вышесредней — в 3 раза. С повышением упитанности содержание общего азота уменьшается. Наибольшее кол-во общего азота содержится в мякоти рульки и голяшки, экстрактивных в-в— в почечной части, окороке и корейке. Содержание полноценных белков уменьшается с повышением упитанности: в отрубах нижесредней упитанности 11—11,87%, средней 8,5—10,37%, вышесредней 8,3—10,18% А. З.

63701. **Определение возраста битой домашней птицы. Фидлер** (Odhadování stáři drubeže. Fidler Vladimir), Průmysl. potravin, 1955, **6**, № 8, 402—403 (чеш.)

Приведены признаки для определения возраста битой домашней птицы. Е. Ш.

63702. **Быстрое замораживание и хранение мяса. Сообщение II. Влияние на протеолитическую катепсинов. Монцини** (La tachipessi applicata alla conservazione delle carni. Nota II. Influenza sulle attività proteolitiche delle catepsine. Monzini Andrea), Ann. sperim. agrar., 1953, **7**, № 6, 1801—1806 (итал.; рез. англ.)

Установлено, что замораживание мяса более чем вдвое повышает активность катепсина и трипсина, причем т-ра замораживания не влияет заметно на степень ее повышения. При многократном заморажива-

нии и оттаивании активность катепсина повышается в 3, а трипсина в 4 раза. З. Б.

63703. Влияние пенициллина на процесс посола мяса. Добеш, Покорный (Vliv penicilinu na průběh nakládáni masa. Dobeš Miroslav, Pokorný Vladimir), Sbor. Vysoké školy zemĕd. a Lesn. fak. Brně, 1954, **B2**, № 3-4, 117—127 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изучалось влияние Na-соли пенициллина (I) на процесс посола мяса со спец. изучением микрофлоры рассола. Найдено, что I препятствует росту не только нежелательных микробов — сапрофитов, но и некоторых культивируемых, поэтому нельзя применять I для улучшения посола мяса без предварительной изоляции резистентных денитрифицирующих штаммов. I понижает в ~14 раз кол-во нитратов в рассоле, поэтому соленое мясо не приобретает желаемых качеств. Такие же изменения могут произойти при посоле мяса животных, получавших I незадолго до убоя. И. Г.

63704. Влияние полифосфатов на набухание мышечной ткани мяса. Бендалл (The swelling effect of polyphosphates on lean meat. Bendall J. R.), J. Sci. Food and Agric., 1954, **5**, № 10, 468—475 (англ.)

Приведены результаты исследования действия орто- и пирофосфатов, а также «галгона» и «фосфат-гласса» на набухание мясного фарша в присутствии NaCl (в кол-ве 1%) и Ca- или Mg-ионов. А. П.

63705. Стабилизация крови и применение ее при производстве колбасных изделий. Гжегожевич (Stabilizacja krwi oraz zastosowanie niektórych jej elementów do produkcji wędlin. Grzegorzewicz J.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 9, 311—314 (польск.)

Разрабатывались способы стабилизации крови в жидком состоянии и получения кровяной плазмы. Лучшим способом стабилизации является дефибринирование, не требующее введения в кровь посторонних соединений и допускающее применение металлич. посуды. Кровяной плазмой можно заменить в колбасных изделиях до 5% мяса из расчета 3 *кг* плазмы вместо 1 *кг* мяса. Л. Ш.

63706. Влияние заливочного рассола на консервированные сосиски. Зедльмейер, Коттер, Эбнер (Über Beziehungen zwischen Einbettungsflüssigkeit und Dosenwürstchen. Sedlmeier H., Kotter L., Ebner V.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 11, 126—131 (нем.)

63707. Определение добавок растительного происхождения в колбасных товарах. Клейн (Zum Nachweis von Vegetabilien in Wurstwaren. Klein H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 19-20, 229—230 (нем.)

Проведены сравнительные гистологич. исследования препаратов колбасы, изготовленной из говяжьего мяса с добавлением различного кол-ва крахмала в целях использования этого способа для колич. определения крахмала, добавляемого в колбасы по рецептурам. Перед микроскопированием препараты окрашивали по Весселинову: в течение часа выдерживали в 4%-ной хромовой к-те; после промывания водой 12—15 мин. обрабатывали фуксиносернистой к-той, 3 раза по 5 мин. промывали р-ром сернистой к-ты, затем дистилл. водой и окрашивали по Каллею. Растительные ткани приобретали красные и красно-фиолетовые, а животные — желто-зеленые и сине-зеленые оттенки. Установлено, что гистологич. исследование дает лишь ориентировочные данные о присутствии крахмала в колбасе, об истинном кол-ве добавленного к фаршу крахмала можно судить только на основании хим. анализа. В. Г.

63708. Бактериальная порча яиц. I. Бактериология. Трасселл. II. Размеры порчи яиц на 94 фермах. Трасселл, Фултон, Камерон. III. Причины, способствующие порче яиц на фермах. Трасселл, Тригс, Грир (Bacterial spoilage of shell eggs. I. Bacteriology. Trussell P. C. II. Incidence of spoilage in eggs from ninetyfour farms. Trussell P. C., Fulton C. O., Cameron C. I. III. Farm practices promoting spoilage. Trussell P. C., Triggs R. E., Greer B. A.), Food Technol., 1955, **9**, № 3, 126—129; 130—134, 134—137 (англ.)

63709. Изменения pH, остаточного азота и неорганического фосфора в яйцах, хранившихся при 18—20° и в холодильнике. Торлоне (Variazioni del pH, dell azoto residuo e del fosforo inorganico acido solubile in uova conservate a temperatura ambiente ed in frigorifero. Torlone Vittorio), Arch. veterin. ital., 1954, **5**, № 2, 137—144 (итал.; рез. англ., франц., исп., нем.)

63710. Зависимость между степенью охлаждения, типом тары и качеством яичного белка. Досон, Холл (Relationship between rate of cooling, holding container and egg albumen quality. Dawson L. E., Hall C. W.), Poultry Sci., 1954, **33**, № 3, 624—628 (англ.)

Изучалось хранение яиц при различных т-рах и в разной таре. Установлено, что качество яичного белка зависит главным образом от т-ры хранения яиц, которая не должна превышать 15°. Наибольшее ухудшение качества яичного белка происходит в первые 3 дня хранения независимо от т-ры. Г. Н.

63711. Пастеризация яичного меланжа в трубчатом пастеризаторе. Шульц (Pasteurace vaječné melanže trubkovým pasteurem. Šulc Josef), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 8, 355—362 (чеш.)

Даны описание конструкции и схема трубчатого пастеризатора производительностью 150 *л/час* для пастеризации яичного меланжа и приведены преимущества его. Детальное испытание пастеризатора дало положительные результаты. Трубчатый пастеризатор принят для серийного изготовления. Е. Ш.

63712. Броматологическое исследование испанских камбаловых рыб. Руис-Прието (Estudio bromatológico de los peces españoles del orden heterosomata. Ruiz Prieto A.), Arch. zootecn., 1954, **3**, № 11, 203—234 (исп.)

Исследование 20 видов камбаловых рыб Испании показало, что они содержат жира 0,35—1,78%, белка 10,5—17,8%; калорийность их составляет 58,86—88,38 *ккал*/100 *г*. Б. А.

63713. О некоторых особенностях процесса замораживания рыбы. Воскресенский Н. А., Рыб. х-во, 1956, № 3, 76—83

Для научного обоснования режима сушки рыбы методом сублимации в условиях глубокого вакуума проанализированы кол-во вымерзающей воды, коллоидно-хим. изменения в мышечной ткани рыбы при замораживании и схема Планка, касающаяся фаз замораживания. По данным Гейсса построена кривая вымораживания воды в мышечной ткани рыбы, которую можно разбить на три области: 1) вымораживания свободной воды (от —1 до —2°), 2) вымораживание иммобилизованной воды (от —2 до —20°), 3) вымораживание связанной воды (от—20 до —65°). На основании кривой Гейсса и данных автора установлено, что криогидратная точка мышечной ткани рыбы находится на границе между второй и третьей областями вымерзания воды. Определено также, что по мере понижения т-ры непрерывно и значительно увеличивается водорастворимая фракция азотистых в-в в мясе рыбы, солерастворимая фрак-

ция их уменьшается, особенно сильно при замораживании рыбы до —5°, содержание свободной воды значительно увеличивается при замораживании до —10°, что является косвенным доказательством нарушения структуры ткани и изменения гидрофильных свойств белков. Анализ процесса вымерзания воды у белковой частицы мышечной ткани рыбы показывает необходимость изменения схемы фаз замораживания Планка следующим образом. Процесс замерзания мышечной ткани рыбы подразделяется на 5 зон: в первой зоне происходит охлаждение мышечной ткани без изменения товарных свойств рыбы, во второй (от—1 до —2°) вымерзание свободной воды в саркоплазме и межклеточных пространствах, в третьей (от —2 до —20°) вымерзает вся иммобилизованная вода, в четвертой (от — 20 до —65°) связанная вода, в пятой происходит дальнейшее охлаждение мышечной ткани, в которой вода полностью заморожена. Наибольшие коллоидно-хим. изменения в мышечной ткани рыбы наблюдаются при замораживании от — 3 до —10°. Так как эвтектич. точка р-ра солей в мышечной ткани рыбы находится при т-ре —20°, при проектировании вакуум-сублимационных установок не следует понижать т-ру сублимации при сушке рыбы $<$—20°. В. Г.

63714. Хранение наваги естественной морозки в бунтах. Левитес А. М., Рыб. х-во, 1956, № 3, 23—24

Рекомендуется рациональный способ хранения наваги естественной морозки. Свежепойманную навагу в период лова укладывают тонкими слоями, затем убирают россыпью в бунты и замораживают на открытых снежных площадках. Замороженную навагу упаковывают в ящики или рогожные кули, укладывают вагонными партиями в штабеля высотой $\leqslant$ 2,5 *м* на площадку, покрытую слоем изоляции толщиной 30 *см* и тесом, отделяя каждые 2—3 вагона снежными перегородками толщиной до 1 *м*. Последовательность укладки изоляции: на штабель с рыбой кладут соломенные маты, слой снега в 20 *см*, слой изоляции в 25 *см*, слой снега до 2,5 *м*. Для предохранения от дождя и уменьшения таяния снега при оттепели рекомендуется дополнительное покрытие брезентом и слоем изоляции толщиной до 1 *м*. В качестве изоляции применяют технич. сено и хвойные ветки. В. Г.

63715. Разработка балльной системы оценки качества рыбы, хранившейся во льду. Шуан, Макинтош, Такер, Эренберг (The development of a numerical scoring system for the sensory assessment of the spilage of wet white fish stored in ice. Shewan J. M., Macintosh Ruth G., Tucker C. G., Enrenberg A. S. C.), J. Sci. Food and Agric., 1953, **4**, № 6, 283—298 (англ.)

63716. О единой схеме правильной органолептической оценки свежести рыбы. Артиоли, Чжани (Su uno schema razionale degli esami organolettici per la determinazione dello stato di freschezza del pesce. (Teleostei marini). Artioli D., Ciani G.), Riv. med. veterin. e zootecn., 1954, **6**, № 6, 419—424 (итал.; рез. франц., англ.)

При определении способа консервирования рыбы предложена схема органолептич. оценки свежести ее на основании главных показателей (посмертное окочечение и запах) и второстепенных (внешний вид, консистенция, состояние глаз и жабер). Последние не могут иметь решающего значения при выборе способа консервирования рыбы. А. П.

63717. Изучение методов определения свежести пищевых продуктов. (VI). Сравнительное изучение методов определения свежести «камабоко» (японского рыбного паштета). Томияма, Йонэ (食品の鮮度測定法に關する研究. VI. 蒲鉾の鮮度測定法に關する比較研究. 富山哲夫, 米康夫), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 10, 79—82 (япон.; рез. англ.)

Не установлено постоянного значения содержания летучих азотистых оснований, определяющего начало порчи «камабоко», но найдено, что активность каталазы на поверхности последнего находится в прямой зависимости от степени размножения микроорганизмов. Эти данные являлись основой для определения свежести «камабоко» новым методом. В. Г.

63718. Изучение метода определения свежести рыбы по коэффициенту дистилляции летучих кислот. (I) Асакава (揮發酸の溜出比による鮮度判定法の研究. I. 淺川末三), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19**, № 2, 118—123 (япон.; рез. англ.)

При определении свежести тунца установлено, что «коэфф. дистилляции» (процентное отношение кислотности фракции, полученной при вторичном отгоне (50 *мл*) к кислотности фракции первого отгона с водяным паром (50 *мл*) образцов рыбы, обработанных H_2SO_4) зависит и изменяется пропорционально свежести мяса рыбы. В. Г.

63719. Колориметрический метод определения изменения качества рыбы. Фернандес-дель-Риего, Родригес-де-лас-Эрас (Determinacion colorimetrica de la alteracion del pescado. Fernandez del Riego A., Rodriguez de las Heras A.), Bol. Inst. español oceanogr., 1954, № 65, 3—19 (исп.)

63720. Пожелтение соленой рыбы, вызываемое присутствием меди в соли. Арнесен (Kopar i salti veldur guluskemmdum i saltfiski. Arnesen Geir), Aegir, 1954, **47**, № 6, 98—108 (исланд.; рез. англ.)

Изучалось влияние Zn, Cu, Co, Fe, Mn, добавленных в небольших кол-вах к чистой соли, на появление пожелтения соленой рыбы. Установлено, что пожелтение рыбы происходит при наличии Fe или Cu в соли. Fe вызывает изменение цвета рыбы только в том случае, когда находится в кол-ве, превышающем обычное содержание его в соли, применяемой для посола. Присутствие Cu в соли в кол-ве 0,1 — 20 *мг/кг* вызывает пожелтение рыбы через 2 месяца при более низкой конц-ии и через 3 дня при наивысшей. Имеется тесная зависимость между кол-вом Cu в соли и началом и степенью пожелтения. При промывании соли, предназначенной для посола рыбы, насыщ. рассолом из нее удаляют соединения меди и не наблюдается пожелтение соленой рыбы. А. П.

63721. Изучение способов консервирования рыбы. I. Консервирующее действие сушки и посола. Мурата, Оиси (水產保藏食品の研究. 第 1 報.鹽乾魚肉の保藏効果について. 村田喜一, 大石圭一), 日本水產學會誌, Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 10, 99—101 (япон.; рез. англ.)

Изучено влияние сушки и посола на длительность хранения рыбы. Образование NH_3 при хранении рыбы определяли по изменению окраски бумаги, пропитанной фенолом, от желтой к красной. Путем обработки результатов опыта получена ф-ла, выражающая зависимость устойчивости рыбы к гниению от содержания в ней соли и влаги: $K = S / (W - 35) \times 100$, где S — содержание соли в %, W — содержание влаги в %. При $K \geqslant 50$ рыба устойчива к гниению. Г. Н.

63722. Действие углекислого газа на микроб ботулизма в рыбе горячего копчения. Карницкая Н. В., Фирсова В. И., Макашев А. П., Алдакимова А. Я., Вопр. питания, 1956, № 2, 49—50

Изучалось влияние хранения рыбы горячего копчения в атмосфере CO_2 (70—90%) на токсинообразование *B. botulinus*, споры которого встречаются в кишечнике

некоторых рыб в естественных условиях. Установлено, что рыба горячего копчения мелких и средних размеров сохранялась в CO_2 в хорошем состоянии (по органолептич. признакам) 15 дней по сравнению с 2—3 днями хранения контрольной рыбы. Хранение рыбы в атмосфере CO_2 не задерживает и не стимулирует прорастание спор и токсинообразования *B. botulinus*.
В. Г.

63723. Охлаждение и копчение краба-сырца, вареных конечностей и мяса краба в мелкодробленом льду. Жуковский П. Г., Рыб. х-во, 1953, № 8, 26—28

При охлаждении мелкодробленым льдом т-ра мяса члеников вареных конечностей краба понижается до 0—3°, т-ра мяса без панцыря, помещенного в металлич. тару, до 2—3°, т-ра мяса краба-сырца до 0—2°. Установлены следующие допустимые сроки хранения при 0—3°; вареное мясо в панцыре — до 3 суток, мясо без панцыря и мясо краба-сырца —до 2 суток.
А. П.

63724. Центробежный сепаратор в рыбоперерабатывающей промышленности. Беинг (Der Zentrifugal-Separator in der Fisch-Industrie. Böyng A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 7, 507—513 (нем.)

Подробно описан в элементарном изложении принцип действия сепаратора (С), имеющего широкое применение в жировой пром-сти и в частности в произ-ве рыбьевого жира и муки. Приведены конструктивные особенности: 1) полировочных С, выделяющих остатки воды и взвеси из жира, и 2) С, предназначенных для выделения остатков жира из отходящих вод. Упомянут деконтатор — С горизонтального типа с конич. барабаном и шнеком для непрерывного удаления отделенного осадка. Приведены производительности вестфальских С различных размеров. Описаны С вертикального типа с непрерывным выводом осадка совместно с водой через спец. сопла, расположенные на образующей барабана. Приведены технологич. схемы переработки рыбы и отходов на рыбий жир и муку, с применением 1,2 и 3-кратных сепараций на центробежных С различного типа. Указаны машины для мойки тарелок С, сокращающих труд и простои С на чистке. Н. Г.

63725. Особые свойства мяса каракатицы. Мигита (イカ肉の特性. 石田正男), 日本水產學會誌, Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 10, 116—126 (япон.; рез. англ.)

Дана подробная характеристика отличительных свойств мяса каракатицы от мяса рыбы, обусловленных иным составом белков и бóльшим содержанием экстрактивных в-в. Библ. 27 назв.
В. Г.

63726. Специальные сорта соли и их преимущества. Симпсон (Tailored salts provide many plus-values. Simpson R. O.), Food Engng, 1954, **26**, № 6, 78—79, 130—133 (англ.)

Описаны спец. сорта соли для пищевой пром-сти, получаемые путем повышения степени чистоты соли, изменения размера и формы частиц и введения различных добавок. Приведен перечень 18 спец. сортов соли с указанием их краткой характеристики и назначения.
Г. Н.

63727. Теанин, N-этиламид аминокислоты чая. Картрайт, Робертс, Вуд (Theanin an amino-acid N-ethyl amide present in tea. Cartwright R. A., Roberts E. A. H., Wood D. I.), J. Sci. Food and Agric., 1954, **5**, № 12, 597—599 (англ.)

При изучении аминокислотной фракции зеленого чайного листа и готового чая обнаружено в-во (шифрованный номер 10 G), реагирующее с нингидрином и значительно превышающее по кол-ву выделенные аминокислоты. Микроаналитич. и хроматографич. методами доказана идентичность его состава с выделенным Сакато (Sacato Y. J. agric. Chem. Soc. Japan, 1950, **23**, 262) теанином, N-этил-γ-глутамином; подтверждена структура теанина $C_2H_5NHCOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, а также установлено его кол-во в чайном листе (1—2% от общего содержания сухих в-в чая).
В. Г.

63728. Углеводы в зеленом и обжаренном кофе. Натараджан, Урс, Бхатия (Carbohydrates in green and roasted coffee. Natarajan C. P., Urs M. Khantharaj, Bhatia D. S.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 1, 9—12 (англ.)

Изучался качеств. состав и кол-во редуцирующих сахаров в зеленых и обжаренных зернах *C. arabica* и *C. robusta* методом хроматографии на бумаге. Установлено, что кол-во редуцирующих в-в, получаемое из кофе после гидролиза н. HCl в течение 5 час. при 98° равно 30%, из этого кол-ва только 4% экстрагируется водой при обычной заварке кофе. В зеленом кофе найдена сахароза и следы глюкозы, в обжаренном кофе следы этих сахаров. В гидролизатах зеленого и обжаренного кофе обнаружены галактоза, арабиноза и манноза. Обжаривание снижает кол-во редуцирующих сахаров, в сильно обжаренных зернах остается лишь половина содержащихся в зеленых бобах редуцирующих сахаров.
В. Г.

63729. Испытание действия гидразина малеиновой кислоты на табак. Марчелли (Prove circa l àzione dell idrazide maleica sul tabacco. Marcelli E.), Tabacco, 1955, **59**, № 666, 17—31 (итал.)

63730. Дым табака, его действие, анализ и фильтрация. Трави, Перес-Вьечо (El humo del tabaco, sus efectos, análisis y filtración. Travi A. M., Pérez Viecho R.), Industria y química, 1954, **16**, № 6, 339—343, 365 (исп.)

Описано вредное физиологич. действие и методы анализа табачного дыма; показано, что применение мундштука «Фильтокс», содержащего силикагель и активированный уголь, понижает содержание никотина и летучих оснований в табачном дыме на 60—70%.
Б. А.

63731. Быстрый и чувствительный метод определения никотина в табаке. Ольеро-Гомес, Кота-Галан (Método rapido y sencillo para determinar nicotina en tabacos. Ollero Gómes Antonio, Cota Galan Rodrigo), An. Real. soc. española fís. y quím., Ser. B., 1954, **50**, № 4, 413—420 (исп.)

Для определения никотина в табаке навеску его тщательно измельчают, смешивают с ~0,2 *г* порошкообразной MgO и обрабатывают 100 *мл* воды. Смесь механически перемешивают 1—2 часа, фильтруют и к 5 *мл* экстракта прибавляют 5 *мл* 0,2%-ного р-ра α-нафтиламина в 80—85%-ном спирте и 1 *мл* р-ра бромциана. Оставляют на 3 часа в темноте при ~ 20° и фотоколориметрируют при 490 *мμ*. Пиридин не препятствует определению при содержании $\leqslant$ 2,5% от содержания никотина. Средняя ошибка ~± 4,36%.
Б. А.

63732. Анализ пряностей. Вильянуа, Ньюес-Сампер, Портолес, Фернандес-Писарро (Analisis de condimentos. Villanua L., Nuñez Samper M., Portoles A., Fernandez Pizzarro M. J.), An. bromatol., 1954, **6**, № 4, 399—421 (исп.; рез. англ.)

Изложены аналитич. и микрографич. методы исследования различных пряностей (анис, шафран, корица, лавровый лист, горчица, перец, тимьян), полученные при их исследовании данные, требования Испанского законодательства к их качеству и возможная фальсификация.
А. П.

63733. **Пищевые кислоты из листьев хлопчатника.** Прокошев С. М., Баранова В. З., Вестн. АН СССР, 1956, **26**, № 3, 84—85

Изучалось содержание лимонной и яблочной к-т в листьях различных видов и сортов хлопчатника разных хлопкосеющих районов СССР и влияние способов сушки листьев на содержание к-т. Установлено, что американский хлопчатник с плантации СОЮЗНИХИ УзССР, а также плантаций УКРНИХИ характеризуется одинаково высоким содержанием к-т (7,4—11,2% лимонной и 7,9—10,9% яблочной к-ты), в листьях хозяйственного сорта хлопчатника из совхозов ТаджССР оно значительно ниже (соответственно 4,5—6,0% и 5,0—7,5%). Обычная воздушная сушка в тени и на солнце (без предварительной обработки паром) не давала заметной разницы в суммарном содержании к-т, но $\sim 1/_3$ яблочной к-ты превращалось при этом в лимонную. Проведено пробное выделение лимонной к-ты из листьев хлопчатника лабораторией одного из з-дов МППТ СССР экстракцией сернокислым р-ром с последующим осаждением к-ты в виде кальциевой соли. Полученная лимонная к-та соответствовала химически чистому продукту. В. Г.

63734. **Изготовление лимонадов на эссенциях и полуфабрикатах.** Фогль (Die Herstellung von Essenzlimonaden und ihren Grundstoffen. Vogl K.), Brauerei, 1953, **7**, № 37, 307—308 (нем.)

Приведены рецептуры изготовления разнообразных основных материалов (полуфабрикатов) для произ-ва лимонадов, в состав которых входят ароматич. в-ва, плодово-ягодные к-ты, красители и иногда пенообразующие в-ва. Рекомендована дозировка воды для изготовления из них лимонадов. В. Г.

63735. **О добавлении искусственных веществ в пищевые продукты.** Торланн (Om kunstige tilsetninger til matvarer. Taarland Torleiv), Tidsskr. hermetikind., 1953, **39**, № 2, 69—72 (норв.)

Рассматриваются возможности применения искусств. красителей, вкусовых и ароматич. в-в, эмульгаторов, антиокислителей, Na-глутамата и других в-в при произ-ве пищевых продуктов. А. П.

63736. **Проблема искусственной окраски пищевых продуктов и аналитические методы исследования.** Вильянуа, Войцих (El problema de la coloracion artificial de los alimentos y metodos analiticos para su investigacion. Villanua L., Wojciech R.), An. bromatol., 1954, **6**, № 4, 473—557 (исп.; рез. англ.)

Рассмотрены вопросы добавления искусств. красителей в пищевые продукты в свете последних исследований о канцерогенных свойствах некоторых из них. Изучены наиболее известные современные аналитич. методы исследования разделения и идентификации красителей, на основании чего составлены описательные таблицы свойств последних. А. П.

63737. **Опыты по микроскопической и микрохимической характеристике щелочно-фосфатных смесей, используемых в пищевой промышленности.** Грибель (Versuche zur mikroskopischen und mikrochemischen Charakteristik der in der Lebensmittelindustrie Verwendung findenden Alkaliphosphatgemenge. Griebel C.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 1, 3—15 (нем.)

Используемые в пищевой пром-сти щел.-фосфатные смеси (при изготовлении плавленых сыров, сгущенного молока, мясопродуктов и пр.) определяют обычно в виде общего содержания фосфора после окисления всех составных частей смеси нагреванием с HNO_3 до ортофосфата. Дифференцированный анализ фосфатных смесей не применяется для целей технич. контроля, вследствие его трудоемкости. Разработанный микроскопич. и микрохим. анализ фосфатных смесей дает удовлетворительную характеристику пиро-, поли- и метафосфатов. Приведены фотоснимки результатов микрокристаллоскопирования и описана методика проведения микроскопич. и микрохим. анализов, рекомендованная для использования в пищевых лабораториях. В. Г.

63738. **Ирландский мох и его экстракт — каррагеенин.** Мак-Лейн (Irish moss and its extract, carrageenin. MacLean David B.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 8, 39—42 (англ.)

Обзорная статья о хим. природе, свойствах, способе получения и применения каррагеенина, экстракта из красных водорослей *Chondrus crispus*, известных под названием ирландского мха. Каррагеенин преимущественно используется в пищевой пром-сти и, в меньшей степени, в текстильной, косметической и фармацевтической. Библ. 23 назв. Л. М.

63739. **Автоматы для взвешивания, расфасовки и упаковки пищевых продуктов, Часть I, II, III.** Слейд (Automatic weighing, packeting and filling — I. II. III. Slade Frank H.), Food, 1954, **23**, № 271, 138—143; № 272, 172—177; № 273, 214—220 (англ.)

63740 К. **Справочник по пищевой промышленности. Т. 1, 2** (Kalendarz przemysłu spozywczego. Praca zbiorowa, Warszawa, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spozywczego, T. 1, 418 s., rys. i tabl. w tekście; T. 2, 1054 s., rys. i tabl. w tekście, 1954, 100 zl.) (польск.)

63741 К. **Технология консервирования плодов и овощей.** Наместников А. Ф. М., Пищепромиздат, 1955, 128 стр., илл., 1 р. 95 к.

63742 К. **Исследования качества продуктов мясной промышленности.** Хухля, Одзинская, Шарский, Зайончковский (Bádania jakości produktów w przemyśle miesnym. Chuchla S., Odzinska W., Szarski P., Zajaczkowski E., Warszawa, Wydawn. Przemysłu Lekkiego i Spozywezego, 1954, 103 s., il., 9.50 zł.) (польск.)

63743 Д. **Приготовление сушеной свинины с пониженным содержанием глюкозы.** Хенриксон (Preparation of dehydrated pork of lowered glucose content. Henrickson Robert Lee. Doct., diss. Univ. Missouri, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 1947—1948 (англ.)

63744 П. **Консервирование пищевых продуктов.** Ривоч, Барский (Preservation of foogstuffs. Rivoche E. J., Barsky G.). Англ. пат. 696048, 19.08.53

Естественное содержание влаги в пищевом продукте снижают при т-ре ниже т-ры варки, напр. при 50°, удаляя 10—75% влаги и снижая исходный вес продукта на 15—40%. Подсушенный продукт пропитывают р-ром пищевого консерванта, напр. рассолом, уксусом, сахарным сиропом, р-ром бензойной, салициловой к-ты, SO_2 или буферных солей Na-, K-, Ca- или Mg-фосфатов, ацетатов, цитратов или тартратов. Продукт, обработанный одним из этих средств, может быть упакован в жестяные банки. Подсушенный продукт может быть сварен. Г. Н.

63745 П. **Аппарат для стерилизации пищевых продуктов в таре** (Appareil de stérilisation des denrées alimentaires emballées dans des récipients) [Gebr. Storck & Cos Apparatenfabriek N. V.]. Франц. пат. 1057460, 9.03.54 [Lait, 1955, **35**, № 343-344, 212—213 (франц.)]

Патентуется аппарат, работающий на водяном паре под давлением. Камера аппарата соединена посредством

короткого отвода с открытым жидкостным затвором U-образной формы. Бесконечный транспортер передвигается вдоль камеры и выходит наружу. Он снабжен приемниками для тары со стерилизуемым пищевым продуктом. Приемники подвешены на транспортере таким образом, что могут вращаться вокруг горизонтальной оси. Каждый приемник может вращаться внутри аппарата вокруг оси, которая его поддерживает. Устройство обеспечивает также вращение конвейера внутри аппарата. В. Г.

63746 П. Способ обработки сои. Круз (Soybean treating process. Kruss Norman F.) [Central Soys Co. Inc.]. Канад. пат. 509015, 11.01.55

Патентуется способ обработки соевой муки, после экстракции р-рителем и удаления последнего. Муку нагревают до т-ры несколько ниже т-ры кипения воды и обрабатывают острым паром; вследствие конденсации пара влажность муки повышается до 14—30%. Затем муку варят при т-ре выше точки кипения воды и продолжают нагревание до снижения содержания влаги <13%. Мука приобретает золотистый цвет. Г. Н.

63747 П. Способ обработки клейковины пшеничной муки. Паркер, Найт (Process of preparing wheat gluten. Parker William E., Knight Enid P.) [The Ogilvie Flour Mills Co. Ltd]. Канад. пат. 513973, 21.06.55

Клейковину отделяют от теста из пшеничной муки, не подвергая ее температурным или хим. воздействиям. Р-р гидрата окиси щел. металла, напр. NaOH или KOH, смешивают с влажной массой клейковины при 20°. Конц-ия щелочи должна быть достаточной для восстановления амидных групп белка при данной т-ре, с последующим освобождением газообразного NH_3, но недостаточной для полного гидролиза белка до аминокислот (2,0—4,5% щелочи от веса сухого в-ва клейковины). Смесь перемешивают до получения гомог., не содержащего комков продукта, и хранят в укупоренной таре при 20°. Г. Н.

63748 П. Крупная лапша лентами. Ла Роза (Lasagna strands. La Rosa Stefano) [V. La Rosa & Sons., Inc.]. Пат. США 2686720, 17.08.54

Пищевой продукт типа лапши, известный под названием «лазанья», представляет прямую тонкую ленту из макаронного теста, имеющую с одной или обеих сторон образованные при формовке продольные ребра, увеличивающие ее прочность. Г. Л.

63749 П. Метод предохранения от порчи заварного крема. Кастеллани (Method of preserving cream-custard type food products and the resulting composition. Castellani Anthony G.) [American Institute of Baking.]. Пат. США 2711976, 28.06.55

В заварной крем добавляют в-во, задерживающее рост микроорганизмов, напр. серин, глицин, цистеин, или тиогликолевую к-ту. Л. Т.

63750 П. Консервирование цитрусовых плодов. Блейк, Писберген (Preservation of citrus fruit. Blake Edward S., Piesbergen Norman R.). Пат. США 2710259, 7.06.55

Запатентован способ подавления развития плесени на цитрусовых плодах путем обработки их солями тиоугольной к-ты. Т. С.

63751 П. Пищевые порошки и способ их производства. Темплтон (Edible powders and method of making same. Templeton R. A. S.). Англ. пат. 714058, 25.08.54 [Food, 1954, **23**, № 279, 479—480 (англ.)]

Патентуется способ произ-ва порошкообразного овощного концентрата, сохраняющего естественный аромат и структуру овощей и готового к употреблению после набухания без варки. Вареный картофель или другие крахмалсодержащие овощи или зерно могут быть высушены без заметного повреждения их клеточной структуры. Измельченные овощи во влажном состоянии добавляют к этому сухому овощному порошку и смесь сушат при т-ре ⩽50° до содержания влаги ⩽50%. При желании могут быть сделаны дальнейшие добавки измельченных овощей к сухой картофельно-овощной смеси. После каждой добавки смесь сушат. Таким путем могут быть высушены: лук, свекла, морковь, томаты, капуста и шпинат. Последовательными добавками можно значительно снизить содержание картофеля. Пример изготовления томатного порошка: к 100 вес. ч. картофельного порошка с влажностью 8% добавляют 80 вес. ч. тонкорастертых вареных томатов с влажностью 90%. Смесь сушат в цилиндрич. сушилке с паровой рубашкой и мешалкой. Порошок содержит 92 вес. ч. сухих в-в картофеля и 17% влаги. К этому порошку затем добавляют 100 вес. ч. протертых вареных томатов и после перемешивания продукт снова сушат до влажности 17%. Эту процедуру продолжают до получения продукта с влажностью 8%, в котором 98% сухих в-в составляют томаты. Кожицу томатов удаляют просеиванием полученного продукта. Г. Н.

63752 П. Сушка плодов (Dehydration of fruit) [Vacu-Dry Co.]. Австрал. пат. 164718, 08.09.55

Патентуется способ произ-ва твердого сухого продукта из пищевого жидкого материала растительного происхождения. Мякоть отделяют от сырья и достаточное содержание мякоти в пищевом жидком материале устанавливают не менее, чем по трехкратному увеличению его объема при нагревании в вакууме. Полученную жидкость сгущают до получения жидкого концентрата и высушивают последний под вакуумом при соприкосновении с нагретой поверхностью. Г. Н.

63753 П. Сульфитирование плодов в процессе сушки. Шоуэлл (Sulphuring dried fruit. Showell F. I.). Австрал. пат. 166289, 22.12.55

Патентуется пластичная покрышка для сульфитирования плодов при сушке, приспособленная для покрытия подносов. Края покрышки закреплены внизу и она соединена с камерой горения. Через спец. отверстия сернистый газ из камеры горения поступает в образующееся под покрышкой замкнутое пространство, одновременно часть газа выходит из него через верхнюю часть покрышки. Г. Н.

63754 П. Приготовление соков из фруктов и овощей (преимущественно из ананасов). Болл (Process of preparing a juice product from fruil and vegetables, more especially pineapple. Ball Charles Olin) [Chemicolloid Lab., Inc.]. Пат. США 2696440, 7.12.54

Фруктовое или овощное сырье, содержащее плотные волокнистые ткани и другие нерастворимые твердые частицы, обрабатывают так, что часть этих в-в входит в состав получаемого сока и сохраняется в нем в виде суспензии в течение сравнительно продолжительного времени. Сырье измельчают до получения пульпы и затем последовательно пропускают через два сита: первое с отверстиями ∼5 *мм*, второе 0,4—1,5 *мм*. Остаток с первого сита отбрасывают. Сок после второго сита сливают в отдельную тару, а оставшийся на сите волокнистый материал расщепляют на отдельные элементарные волокна размером ∼0,0004 × 0,01 *см*. Эти волоконца смешивают с получающимися в процессе расщепления желеобразными пектиновыми в-вами и получают пюреобразную массу с содержанием сухих в-в ∼90%. Полученный в результате расщепления матерал смешивают с соком после второго сита для образования окончательного продукта. С. С.

63755 П. Метод замедления образования окисленного вкуса в молоке и молочных продуктах. Фрёйнд, Херро (Process for retarding the development of oxidized flavor in milk and product. Freund Ernest H., Herro Alexander C.) [Natio-

nal Dairy Research Lab. Inc.]. Пат. США 2709137, 24.05.55

Процесс замедления образования оксиленного вкуса в негомогенизированном молоке без изменения содержания жира в нем заключается в добавлении к сырому молоку с т-рой 15,5° или же к пастеризованному молоку с т-рой 43—74° цельного гомогенизированного молока в кол-ве ≥5 вес. %. В. Н.

63756 П. Стабилизатор для пищевого продукта и процесс изготовления. Блиховде (Foodstuff stabilizer and process of making same. Blihovde Norman). Канад. пат. 513841, 21.06.55

Стабилизатор для мороженого содержит 1—12 вес. ч. пищевого, нетоксичного, водорастворимого эфира целлюлозы в виде соли карбоксиметилцеллюлозы с металлом из группы, включающей Na и K, 1 вес. ч. водорастворимой камеди ирландского мха и пропиленстеарат. Г. Н.

63757 П. Вафли для мороженого. Хофф (Ice-cream confection. Hoff Adam F.). Пат. США 2695237, 23.11.54

Патентуются вафельные конуса для расфасовки мороженого и подобных продуктов, имеющие на наружной поверхности большое кол-во выступов в горизонтальном направлении, ограничивающих вертикальное раскалывание вафельной оболочки во время потребления. Л. Т.

63758 П. Способ изготовления негигроскопичного диэтического пищевого продукта, обладающего подкрепляющими свойствами. Беккер (Verfahren zur Herstellung eines nicht hygroskopischen diätetischen Nähr- und Kräftigungsmittels. Becker Hermann) [Catharina Fischer, geb. Hoops]. Пат. ФРГ 923158, 3.02.55

Смесь сгущенного обезжиренного коровьего (также козьего или овечьего) молока и определенного кол-ва меда продолжительно вымешивают при большом числе оборотов мешалки. Полученную эмульсию сгущают в вакуумаппаратах и сушат воздушно-распылительным способом при т-ре ≤50°, во избежание инактивации ферментов молока и меда. Тщательное вымешивание смеси обеспечивает получение негигроскопичного продукта. Патентуемым способом получают спец. продукты, заквашивая молоко перед смешиванием с медом кефирными зернами или молочнокислыми бактериями, применяемыми для приготовления йогурта, в течение 12 час. при 50° и добавляя перед сушкой свежие яичные желтки. В изготовленный этим способом продукт добавляют также глюкозу. В. Г.

63759 П. Способ хранения и стерилизации мягких сыров. Сикле (Procédé de conservation et d'assainissement des fromages fermentes. Siclet M. E.). Франц. пат. 1035784, 31.08.53 [Lait, 1954, **34**, № 339—340, 686 (франц.)]

Каждый сырок (типа камамбер, бри, куломье и др.) в сульфитированной обертке помещают в металлич. коробку, края которой на 15 *мм* выше поверхности сырка. Имеющееся отверстие устроено таким образом, что воздух и пары могут быть удалены из коробки при повышении внутреннего давления выше атмосферного, но не могут поступать внутрь ее. При помощи воздушного колокола в коробке создают вакуум, после чего стерилизуют сырок в сушильном шкафу или автоклаве при 100° в течение различного времени, в зависимости от размера сырка (для камамбера 50 мин.), и быстро охлаждают в проточной воде до 10—20°. Затем сырки вынимают из коробок, освобождают от обертки и кладут на сетку для просушивания, после чего упаковывают для реализации. В. Н.

63760 П. Метод приготовления цитратно-фосфатных плавителей для производства плавленого сыра. Шнейдер, Богач (Verfahren zur Herstellung von Citrat-Phosphatschmelzmitteln für die Schmelzkäsebereitung. Schneider Jaroslav, Bonáč Vlastislav) [Spolek pro chemickou a hutni vyrobu]. Пат. ГДР 8591, 18.11.54

Кристаллические нейтр. или кислые Na-цитраты и Na-фосфаты или лимонную к-ту, в данном случае с Ca-фосфатом, смешивают в таком соотношении, чтобы pH р-ра смеси этих солей находился в пределах 3—11, затем обрабатывают в потоке горячего воздуха при т-ре ~150° до образования однородной смеси (в результате частичного плавления в кристаллизационной воде), после чего сушат и измельчают. Пример: смешивают 300 *кг* однозамещ. лимоннокислого натрия и 200 *кг* двузамещ. фосфатнокислого натрия в смесительном барабане, обрабатывают током горячего воздуха в сушильной камере до высыхания, измельчают и получают плавитель, имеющий pH 5,5—6 и пригодный для плавления твердых и мягких сыров нормальной степени зрелости. Е. Ж.

63761 П. Способ и устройство для формовки сыров. Шварцхаупт (Procédé et dispositif pour la formation de fromages. Schwarzhaupt A. W.). Франц. пат. 1024330, 8.04.53 [Lait, 1954, **34**, № 331-332, 88—89 (франц.)]

Для формовки полутвердых сыров типа голландского, Порт—Салют и других сухое и хлопьевидное сырное зерно, полученное путем полного отделения сгустка от сыворотки на барабанном сите, тотчас же, до образования сырного пласта, закладывают в формы для прессования и спрессовывают в компактную массу, консистенция которой допускает перемещение в формы, расположенные ниже, где она быстро приобретает консистенцию, необходимую для дальнейшей обработки. В. Н.

63762 П. Метод удаления сыворотки при производстве сыра. Шварцхаупт (Procédé pour l'évacuation du sérum au cours de la fabrication de fromages. Schwartzhaupt A. W.). Франц. пат. 1025205, 17.04.53 [Lait, 1954, **34**, № 331-332, 89 (франц.)]

Сыворотку, образующуюся при разрезании сгустка, удаляют по мере ее появления без остановки в работе, используя перфорированный цилиндр, погруженный в ванну. Жидкость из цилиндра откачивают с помощью сифона, работу которого регулируют соответственно со скоростью выделения сыворотки при обработке сгустка. А. Г.

63763 П. Консервирование мяса и мясопродуктов. Андреас (Werkwijze ter verduurzaming van vlees of vleeswaren. Andreas Waltherus Wilhelmus Kemps). Дат. пат. 74530, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14039 (англ.)]

Патентуется способ обработки мяса и мясопродуктов перед копчением NH_4Cl вместо NaCl. Мясо приобретает достаточную плотность и пригодно для питания больных, которым предписана пища, не содержащая Na. Вкус мяса может быть улучшен добавлением сахара, специй и в-в, улучшающих окраску. Пример: 440 *г* мяса выдерживали 44 часа в р-ре, содержащем 80 *г* NH_4Cl, 100 *г* сахара и 0,6 *г* KNO_3. Г. Н.

63764 П. Колбасы и колбасный фарш с высоким содержанием жира (Sausages, sausage meat of fillings of high fat content) [Van Hees Ges]. Англ. пат. 714763, 1.09.54

Патентуется способ произ-ва колбас и колбасного фарша, содержащих >25, а иногда >45 вес. % жира, в которые вводят 0,3—0,5% водорастворимой соли щел. металла, орто-, мета-, пиро- или полифосфорной к-ты или смеси этих солей. Г. Н.

63765 П. Способ и устройство для копчения мяса и колбас. Мюллер (Vorrichtung und Verfahren zum

Räuchern von Fleisch und Wurst. Müller Karl Winkel). Пат. ГДР 8567, 19.11.54

Патентуется устройство коптильной камеры для крупных предприятий мясной пром-сти. Используемые для копчения дымовые газы получают вне камеры, в спец. топке, из которой они подаются в камеру воздуходувкой, находящейся под колосниковой решеткой топки. Для отвода газов в потолке камеры имеется отводной канал с регулирующим вентилем. Для сообщения дымовым газам и воздуху внутри камеры оптимальной требуемой т-ры вне камеры устроена отопительная батарея. Один из ее отводов заканчивается перфорированной горизонтальной трубой выше уровня пола камеры, через него в камеру подается горячий воздух. Второй отвод соединяет батарею с верхней частью камеры и включенный в эту часть отвода эксгаустер служит для перемешивания воздуха в камере. В случае если объект трудно поддается копчению, эксгаустер выключают, а для обеспечения циркуляции газов в камере открывают вентиль короткого канала, расположенного вблизи эксгаустера, и впускают наружный воздух. Это создает надлежащую скорость прохождения нагретых дымовых газов через камеру. В. Г.

63766 П. Способ сушки рыбы. Кифер (Verfahren zum Trocknen von Fischen. Kiefer Erich). Пат. ФРГ 922565, 20.01.55

Рыбу, разделанную на клипфиск, одну рядом с другой наклеивают на стеклянные (или металлич., или каменные с покрытием) плиты растительным или животным клеем, являющимся одновременно вкусовым в-вом. Плиты с рыбой помещают в обычного типа сушилки, используя транспорт или тележки. Благодаря быстрой сушке получают полноценный продукт высокого качества. В. Г.

63767 П. Способ обработки животных отходов автолизом (Procédé de traitement par autolyse des dechets animaux) [Ecotecnic]. Франц. пат. 1065975, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **126**, № 35, 8285 (нем.)]

Грубо измельченную рыбу или рыбные отходы смешивают с 3—4-кратным объемом воды, затем, добавляя NaOH или буферные в-ва, устанавливают pH смеси 7,5—7,8 и нагревают ее при механич. размешивании или пропускании газа (воздух, N_2, CO_2) до 45—52°. Автолизу благоприятствует добавление небольшого кол-ва ферментов (напр., трипсина, пепсина, папаина, панкреатина). Выделившийся жир декантируют, нейтрализуют бульон кислым реагентом, кипятят непродолжительное время и фильтруют. Сгущенный бульон представляет собой пастообразный белковый продукт, содержащий 10—20% соли. Он может быть использован для питания человека и как кормовое средство. Отделенный от белкового продукта остаток является хорошим кормом для скота. В. Г.

63768 П. Хранение и перевозка свежесобранных листьев чая. Бейк (Storing and transporting freshly plucked tea leaves. Bake A. M. H.). Англ. пат. 692779, 17.06.53

Патентуются герметич. контейнеры для хранения и транспортирования свежесобранных листьев чая, в которые могут быть введены инертные газы — N_2 или CO_2, консервирующие в-ва — уксусная или сернистая к-ты, в-ва, подавляющие деятельность анаэробных бактерий, или же создан вакуум. Контейнер представляет цилиндр с двойными стенками (внутренняя стенка перфорирована), закрывающийся съемными крышками. Последние имеют каналы, идущие от центрального отверстия с вентилем к промежутку между наружной и внутренней стенками, для впуска газа или жидкости в цилиндр или удаления воздуха или влаги из него. При заполнении контейнера снимают верхнюю крышку и загружают листья небольшими порциями, прижимая каждую диском. Диски имеют периферич. выступы, которыми укрепляются за внутренние стенки цилиндра. Верхние диски, прижимающие слой листьев к нижним, скреплены с последними конич. втулками, проходящими через слой листьев. Наполненный контейнер может быть погружен в холодную воду или листья в контейнере быстро заморожены. Для извлечения листьев снимают нижнюю крышку и вытаскивают диски с листьями из цилиндра. А. К.

63769 П. Приправа, ее основа и способ изготовления. Левин (Comestible and comestible base and method of making the same. Levin Harry M.). Пат. США 2715068, 9.08.55

Приправа состоит из смеси майонеза и нежной, пластичной, кисловатой, не содержащей крахмала основы, важнейшей питательной составной частью которой являются пастеризованные диспергированные частицы сухого обезжиренного молока. В. Г.

63770 П. Способ измельчения пищевых продуктов. Хендри, Педерсон (Process of comminuting food products. Hendry John L. Jr, Pederson Richard R.). Канад. пат. 506359, 12.10.54

Патентуется способ измельчения и хранения пищевкусовых в-в: ядро кокосового ореха, какао-бобы, ваниль, имбирный корень и специи. Эти в-ва охлаждают жидким азотом до т-ры $<-52°$, измельчают в атмосфере N_2 на молотковой мельнице до получения частиц размером <30 μ и упаковывают в тех же условиях. При изготовлении ядра кокосового ореха и шоколада в порошке полностью удаляют кислород при измельчении, охлаждают до т-ры —115°—145° и доводят тонкость помола до <20 μ. С. С.

63771 П. Получение мицелия гриба, культивируемого в жидкой среде. Хамфелд (Production of mushroom mycelium by submerged culture in a liquid medium. Humfeld Harry) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2693665, 9.11.54

Патентуется процесс выращивания мицелия гриба как пищевого продукта. В стерильную жидкую среду, содержащую органический питательный материал, вносят ткань выращиваемого гриба и снизу нагнетают воздух; выращиваемая культура в погруженном состоянии непрерывно перемешивается воздухом и в этих условиях размножается до требуемых размеров мицелия. С. С.

63772 П. Упаковка. Фишер (Package. Fisher Guy Norwood) [Kraft Foods Co.]. Пат. США 2695847, 30.11.54

Патентуется пакет, наполненный невыбродившим тестом. Пакет представляет трубку из листа гибкого бумажного картона, свернутого спиралью со множеством витков, легко отделяющихся один от другого, и имеет две крышки на торцах. Тесто во время брожения давит изнутри на витки, препятствует их относительному перемещению и запечатывает упаковку. Открывают упаковку освобождением картона от торцевых крышек и разматыванием витков. С. С.

63773 П. Упаковка в виде разъемной формы для мягких, пластичных пищевых продуктов. Питерс (Separable mold package for soft plastic foods. Peters Leo). Пат. США 2698248, 28.12.54

Упаковка для мягких, пластичных пищевых продуктов состоит из разделенной на две части плотной основы и двух листов пластичной пленки. Каждая часть основы имеет верхнюю и боковую стенки. Горизонтальные кромки листов пленки прикреплены к верхним стенкам основ, вертикальные — к краям боковых стенок. В обоих листах делают дополняющие друг друга фигурные углубления. Листы прикладывают один к другому и скрепляют; пространство, образованное углуб-

лениями, заполняют продуктом, который в силу своей пластичности принимает их форму. Г. Л.

См. также: 61687, 62494, 62501, 63009, 63829, 63830; 17876Бх, 18006Бх, 18255Бх, 18256Бх 18261Бх, 18307Бх, 18635Бх, 18646Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

63774. Химия кожевенного производства. Дас (Applied chemistry of leather manufacture. Das B. M.), Tanner, 1955, **10**, № 5, 26—27 (англ.)

Изложены современные представления о хим. составе и строении коллагена животных шкур, а также о химии дубящих в-в. С. Б.

63775. Физико-химические исследования шкур морских животных. XII. Содержание оксипролина в коллагене шкур разных рыб. Такахаси, Ёкояма (水產皮革の理化學的研究。 XII. 魚皮コラーゲンのハイドロオキシ プロリン含有量。 高橋豊雄，横山和吉），日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 6, 525—529 (япон.; рез. англ.)

Для выяснения причин различия в свойствах рыбьих шкур и шкур наземных животных определялось содержание оксипролина в коллагене и т-ра сваривания шкур различных животных. Было установлено, что между т-рой сваривания и содержанием оксипролина в коллагене шкур разных животных имеется прямая зависимость (коэфф. корреляции 0,93), что и определяет различия в их свойствах. Часть XI см. РЖХим, 1956, 60353. И. Э.

63776. Изучение процесса диффузии при дублении. Армстронг (Study of diffusion processes in tanning. Armstrong D. M. G.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 45—58 (англ.)

Для изучения процесса дубления применен пикнометрич. метод. Если кусок обводненного голья погружается в р-р таннидов (Т), то его начальная кажущаяся масса в этом р-ре зависит от плотности последнего. Кол-во Т, проникающих в голье, является функцией кажущейся массы кусочка голья и плотности р-ра Т. Преимущества пикнометрич. метода заключаются в возможности непрерывных наблюдений за процессом диффузии с миним. вмешательством в него. Проникая в голье, Т связываются с белком, что замедляет диффузию. Для такого типа диффузии установлено образование резкой диффузионной границы, которая передвигается на расстояние, пропорциональное корню квадратному из продолжительности диффузии и конц-ии р-ра. Это проверено в настоящей работе экспериментально на Т коры мимозы и дубильной к-ты. См. также РЖХим, 1956, 63782. М. Л.

63777. Дубление мономолекулярных слоев жирных кислот, аминокислот и белков металлическими ионами. Шулман, Доган (Tanning of fatty acid, amino acid and protein monolayers by metal ions. Schulman J. H., Dogan M. Z.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 158—170 (англ.)

Растворы некоторых солей вызывают отверждение (дубление) покрывающих их монослоев жирных к-т, аминокислот и белков лишь при pH, способствующих образованию основных ионов металлов. Отверждение монослоев сопровождается увеличением площади, приходящейся на 1 молекулу в монослое. Отвердевшие слои с помощью фильтровальной бумаги освобождали от избытка р-ра, просушивали до постоянного веса и анализировали. Найдено, что в случае к-т с длинными прямыми цепями в монослой входит 1 атом Cr на 1 молекулу к-ты, но при наличии у молекул монослоя боковых цепей на каждую молекулу в монослой входят 2 атома Cr. Это указывает на роль стерич. фактора в определении стехиометрич. отношений в отвердевшем монослое. Двумерные кристаллич. решетки отвердевших монослоев характеризуются наличием водородных связей, соединяющих OH-группы основного иона металла с кетогруппами карбоксилов. Наибольшими стерич. возможностями к образованию таких связей обладают ионы Cu и Cr. Монослои аминов с длинными алкильными остатками, в отличие от монослоев аминокислот, не отвердевают при действии ионов металлов. Из белковых монослоев с Cr^{3+} -ионами взаимодействуют слои из сывороточного альбумина, но не глиадина, так как последний содержит мало доступных COOH-групп. Напротив, ионы Cu не реагируют с COOH-группами аминокислот, но реагируют с имидазоловыми кольцами, так что Cu^{2+}-ионы вызывают отверждение монослоев из глиадина и метагемоглобина, но не альбумина. Процесс дубления коллагена вполне аналогичен описанному взаимодействию ионов с монослоями. См. также РЖХим, 1956, 63782. В. Ш.

63778. Взаимодействие дубящих веществ с мономолекулярными слоями коллагена. Эллис, Панкхерст (The interaction of tanning materials with collagen monolayers. Ellis S. C., Pankhurst K. G. A.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 170—179 (англ.)

Исследованы р-ции между мономолекулярными слоями колагена, нанесенными на поверхность р-ра, и дубящими в-вами, находящимися в р-ре. Определяли изменения поверхностного натяжения, поверхностного потенциала и поверхностной вязкости. Взаимодействие мономолекулярных слоев коллагена с конденсированными растительными таннидами происходит за счет водородных связей между полифункциональными молекулами таннидов и кетоимидными группами белка. При pH >3 установлена электровалентная связь анионов таннида с катионными группами белка. Один из эффектов дубления растительными таннидами заключается в усилении внутренней когезии пленки и в образовании очень компактной структуры, обладающей высокой поверхностной вязкостью. Ионные дубящие в-ва, к которым относятся синтаны и хромовые соли, взаимодействуют сначала с противоположно заряженными боковыми цепями белка за счет электростатич. сил. См. также РЖХим, 1956, 63782. М. Л.

63779. Вискозиметрическое изучение процесса отверждения желатины хромовыми квасцами. Пурадье (Viscosimetric study of the hardening of gelatin by chrome alum. Pouradier J.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 180—185 (англ.)

Прибавление хромовых солей к р-ру желатины обычно ведет к изменению вязкости р-ра, которая в зависимости от условий увеличивается или уменьшается. При относительно высокой конц-ии желатины и хромовых квасцов увеличение вязкости может привести к образованию прочного геля. При низкой конц-ии желатины и при значениях pH, близких к изоэлектрич. точке, может произойти падение вязкости. Для изучения влияния солей хрома на р-р желатины был принят показатель отверждения $H \approx \Delta\eta_{уд}/\eta_{уд}$ ($\eta_{уд}$ удельная вязкость). Изменение вязкости р-ров желатины при добавке хромовых квасцов можно объяснить образованием различного кол-ва внутри- и межмолекулярных связей. Внутримолекулярные связи образуются при значениях pH, близких к изоэлектрич. точке, когда молекула желатины наиболее свернута, и при низких конц-иях желатины, когда молекулы желатины находятся друг от друга на значительном расстоянии. См. также РЖХим, 1956, 63782. С. Б.

63780. Взаимодействие основных хромовых солей с белком голья. Густавсон (Some aspects of the reaction of basic cromium salts with hide protein. Gustavson K. H.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 185—195 (англ.)

Исследовано взаимодействие основных хлоридов и сульфатов хрома с коллагеном, измененным коллагеном и полиамидами. В приготовленном р-ре хлорида хрома (основность 33%) хром был только в виде катионных комплексов (КК); атомы хлора не входили в комплекс. Р-р сульфата хрома (основность 33%) содержал 96% КК хрома и 4% незаряженных. Электрохим. состояние р-ра основного хлорида хрома не меняется с увеличением конц-ии р-ра, так как там имеются только КК хрома. В р-рах сульфата хрома с увеличением конц-ии увеличивается образование незаряженных и анионных комплексов. Для опытов применялся коллаген без обработки и обработанный двумя способами: 1) ионные группы блокированы необратимо связанной конденсированной нафталиндисульфокислотой и 2) СООН-группы инактивированы этерификацией. Показано, что ионные группы белка являются главными местами связывания КК хрома. При этом из ионных групп главную роль играют СООН-группы. Для доказательства этого коллаген был обработан до дубления соответствующей к-той (HCl при хлориде и H_2SO_4 при сульфате хрома) в присутствии соли до равновесного pH коллагена 1,0, чтобы разрядить COO^--группы. Для сравнения было проведено дубление и с изоэлектрич. гольем. Голье, обработанное при pH 1,0, поглотило значительно меньше солей хрома, чем изоэлектрич. голье. Для изучения механизма дубления в интервалах pH 2,5—4 коллаген был этерифицирован метанолом в присутствии небольшого кол-ва HCl. Метилированный коллаген не поглощает соли хрома из р-ров хлорида хрома и разб. р-ров сульфата хрома. Это доказывает, что разряженные СООН-группы теряют способность связывать КК хрома. Дубление полиамидов показало, что они не поглощают КК из обычных р-ров основных сульфатов и хлоридов хрома. Незначительное поглощение хрома наблюдается из конц. р-ров сульфатов хрома. Из разб. р-ров хрома с высокой основностью (67%) полиамиды поглощают 7,1% Cr_2O_3. Показано, что пептидные группы не реагируют с КК хрома, некоторые неионизированные комплексы хрома взаимодействуют с этими группами. Опыты по взаимодействию хлоридов и сульфатов хрома с 1%-ным р-ром желатины показали, что основная соль хрома связывается с желатиной приблизительно на 90% однофункционально и только на 10% бифункционально, образуя поперечные связи. См. также РЖХим, 1956, 63782. С. Б.

63781. Мукоиды в шкурах и их значение при дублении и крашении. Бертон, Рид (Mucoid material in hides and skins and its significance in tanning and dyeing. Burton D., Reed R.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 195—201 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. См. также РЖХим, 1956, 63782. М. Л.

63782. Физическая химия крашения и дубления. Общая дискуссия. — (The physical chemistry of dyeing and tanning. General discussion.—), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 105—124, 229—251 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 62859, 62865.

63783. Фиксация хрома на ацетилированном коллагене. Сайкс (Chromium fixation on acetylated collagen. Sykes R. L.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, 39, № 2, 56—61 (англ.)

Ацетилирование коллагена (I) вызывает снижение кол-ва фиксированного хрома, но не влияет на т-ру сваривания (ТС) полученной кожи. Этерификация I метанолом ($—OCH_3$ 0,46 *ммолей/г*) вызывает снижение не только фиксации хрома, но также и ТС кожи. Последующее ацетилирование приводит к значительному снижению фиксации хрома, но не влияет на ТС. Важной р-цией является образование координационных связей между хромовым комплексом и карбоксильными группами боковых цепей I. Координированные таким образом хромовые комплексы, повидимому, не влияют на ТС, так как они связаны монофункционально. Подтверждается, что хром связывается с ОН-группами К с образованием соединения, достаточно устойчивого к длительной отмывке. Доля хрома, связанная по этому механизму, относительно невелика. Маскирование сульфитом натрия может вызвать фиксацию хрома без увеличения ТС. Дубление нормального, ацетилированного и этерифицированного I сульфатом хрома позволяет предположить наличие двух р-ций. Одна связывает карбоксильные группы I и дает повышение ТС кожи. Другая, включающая гидроксильные группы, не увеличивает ТС и составляет меньшую долю в нормальном дублении сульфатом хрома. С. Б.

63784. Дубление синтаном ПЛ. Сучков В. Г., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, № 24, 58—81

Лигнофенольный синтан ПЛ содержит в своем составе значительное кол-во дубящих сульфитцеллюлозного экстракта, вследствие чего может применяться при дублении не только хромированного полуфабриката, но и нехромированного голья. Его можно использовать для дубления в качестве самостоятельного дубителя и в комбинации с растительными дубителями. Дубление синтаном ПЛ предварительно хромированного голья не дает удовлетворительных результатов. Кожа получается легковесной, с низким числом продуба и повышенной влагоемкостью. Наилучшие результаты при использовании ПЛ без растительных экстрактов получаются в случае дубления пикелеванного голья с последующим хромированием или додубливанием солями алюминия. В смеси с дубовым или еловым экстрактами при обычной подготовке голья, ПЛ может заменить не более 50% растительных таннидов. Дубление ПЛ в смеси с растительными таннидами проводится по предварительно хромированному голью, с последующим дополнительным наполнением кож растительными таннидами в жировальном барабане. Для дубления юфти синтан ПЛ применим по предварительно хромированному голью и по пикелеванному голью с последующим хромированием. Р. К.

63785. Сухое хромовое дубление. Кшивицкий (Garbowanie chromowe suche. Krzywicki Edward), Przegl. skórzany, 1955, 10, № 7, 154—157 (польск.)

В полупроизводственных условиях проводилось сухое хромовое дубление. Обсуждаются технологич. режимы, рецептура и практические результаты дубления. S. Sommer

63786. Современное состояние и перспективы развития отделки кожи. Пектор (Přehled dosavadního a nástin budoucího vývoje při úpravě usní. Pektor Vladimír), Kožařství, 1955, 5, № 3, 45—46 (чеш.)

Рассмотрены вкратце существующие методы отделки и окраски кож. Будущее развитие методов отделки должно идти в направлении расширения ассортимента покрывных красок; внедрения красок, дающих гибкий, прочный поверхностный слой без нарушения качества волокон кожи; введения пигментных паст, состоящих из тонко диспергированного в воде пигмента и имеющих высокую кроющую способность, яркость и насыщенность цвета. З. Б.

63787. Об устойчивости кожи к ферментативному распаду под действием трипсина. Штатер, Вальтер, Штатер (Über die Widerstandsfähigkeit von Leder gegen enzymatischen Abbau durch Trypsin.

Stather F., Walther S., Stather U.), Leder, 1956, **7**, № 1, 13—17 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучалась устойчивость кож к распаду под действием трипсина в зависимости от вида и интенсивности дубления, а также связь между устойчивостью к действию трипсина, т-рой сваривания и водостойкостью кожи по Фариойту. Опыты проводились на гольевых порошках и кусочках кожи; pH р-ров не регулировали, и опыты проводились при значениях pH, которые устанавливались при обработке, что соответствует условиям хранения кож во влажной атмосфере. При обработке в этих условиях наибольшую устойчивость к действию трипсина дает хромовое дубление. У кож, дубленных растительными или синтетич. дубителями, устойчивость к действию трипсина возрастает с повышением степени продуба. Сульфит-целлюлозное, алюминиевое и формальдегидное дубление не придают кожам достаточной устойчивости к действию ферментов. Между устойчивостью к действию ферментов и т-рой сваривания имеется некоторая зависимость, с водостойкостью такой зависимости нет. И. Э.

63788. Разрушительное действие пота на кожу. Густавсон (The destructive action of foot perspiration on leather. Gustavson K. H.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 8, 414—421 (англ.)

Обзор. Обсуждается указанное действие на кожи различных видов дубления. Библ. 15 назв. М. Л.

63789. Определение хлоридов и сульфатов в коже. Джейни (The estimation of chlorides and sulfates in leather. Jany J.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 5, 235—238 (англ.)

Навеску 5 *г* кожи тщательно измельчают, помещают в платиновый тигель, куда добавляют ~10 *мл* дистилл. воды и 10 *мл* 10%-ного р-ра кальцинированной соды; смесь тщательно перемешивают и упаривают до сухого остатка на электрич. воздушной бане. Сухой остаток обугливают в электрич. печи при 400—450° два часа. Более высоких т-р следует избегать из-за возможных потерь хлоридов. Остаток от сжигания переносят в колбу. Тигель трижды кипятят с дистилл. водой, что обеспечивает полноту переноса в-ва из тигля в в колбу. Содержимое колбы кипятят до удаления избытка воды, а затем переносят в мерную колбу (250 *мл*), охлаждают и прибавляют такое кол-во лед. CH_3COOH, которое необходимо для титрования 10 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3. Содержимое колбы доводят до метки и фильтруют через бумажный фильтр. В случае хромовой кожи фильтрат окрашен в зеленовато-желтый цвет, легко устраняемый добавлением 1 *г* порошка Zn еще до начала выпаривания содержимого колбы. 100 *мл* фильтрата титруют 0,1 н. $AgNO_3$ с K_2CrO_4 в качестве индикатора. Другие 100 *мл* фильтрата помещают в в колбу (400 *мл*), разбавляют водой, подкисляют HCl к-той и осаждают горячим 0,3 н. р-ром $BaCl_2$ с последующим взвешиванием осадка $BaSO_4$. С. Б.

63790. Изыскание новых методов оценки жиров и дубильных масел (сульфонированные масла). Пшибыльская (W poszukiwaniu nowych metod oceny tłuszczów i olejów garbarskich (oleje sulfonowane). Przybylska Zofia), Przegl. skórz., 1955, **10**, № 9, 214—216 (польск.)

Дан критический анализ колич. методов определения связанной SO_3 в поверхностноактивных в-вах типа $R—O—SO_3H$ и $R—SO_3H$, применяемых в кожевенном произ-ве. A. Wielopolski

63791. Коэффициент трения (статического) перчаточных материалов по отношению к рулевому колесу автомобиля. Танкос (Coefficient of friction (static) for glove materials on an automobile steering wheel. Tancous J. Jacobs), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 6, 274—278 (англ.)

При управлении автомобилем в перчатках безопасность управления отчасти зависит от сцепления между материалом перчаток и рулевым колесом. Описывается прибор для определения коэфф. трения (КТ) между перчаточными материалами и рулем из пластмасс. КТ для голых рук колеблется в пределах 1,33—1,57. При оценке различных материалов удовлетворительным считается КТ, равный 1,0. Показатели ниже 1,0 следует считать неудовлетворительными. Шерсть и ткани из вискозы, хлопка и найлона имели КТ 0,33—0,44. Перчатки из конской кожи и лайки имели КТ 1,16—1,59; оленья, свиная, овечья и козья перчаточные кожи — 0,88—1,29. Таким образом, наиболее безопасное управление автомобилем достигается при применении кожаных перчаток. И. Э.

63792. О структуре кератина. Хирш (Über die Struktur des Keratins. Hirsch Fritjoff), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 6, 143—145 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор работ по структуре кератина. Библ. 21 назв. Н. Л.

63793. Об отделке кожевой ткани и волосяного покрова меховой овчины. Рохваргер О. Д., Пурим Я. А., Перельмутер А. Л., Науч.-исслед. тр. Н.-и ин-та меховой пром-сти, 1955, № 6, 82—96

Изучались операции отделки неокрашенных овчин, выпускаемых с облагораживанием волосяного покрова, и устанавливались оптимальные режимы проведения каждой операции. Установлено, что при существующем режиме сушки в кольцевой рамной сушилке влажность дермы в конце сушки ниже равновесной (7—9% вместо 12—14%). В этом случае первую откатку следует проводить с опилками влажностью 35—40%. Продолжительность откатки для овчин I группы 2 часа, II группы—2,5 часа. Расход опилок 60% от веса овчин. Добавление р-рителей жиров в первую откатку эффекта не дает, так как содержание жира в волосе после откатки с р-рителем и без него почти не меняется. Скипидар более эффективен, чем бензин. Расход скипидара во второй откатке должен быть не ниже 5% и бензина не ниже 7% от веса овчин. В противном случае очистка волоса ухудшается. Увеличение кол-ва опилок не улучшает очистку волоса. Применение буковых опилок дает наилучшие результаты. Они имеют большой уд. вес, поэтому расход их по объему на 20% меньше березовых. Оптимальные размеры частиц опилок для откатки 1—3 *мм*. При высушивании овчин до оптимальной влажности кожевой ткани (12—14%) увлажнение перед разбивкой не требуется. В этом случае овчинам дают отминку в барабане без опилок. Исследовалось влияние влажности кожевой ткани на качество разбивки. Для тянульной машины влажность должна быть 12—15%, для разбивочной 15—17%. Первую разбивку следует проводить на тянульной машине. Колочение не дает улучшения качества волосяного покрова, поэтому его можно исключить. Ческу следует производить после стрижки кардолентой № 12, это дает меньшую потерю волоса. Р. К.

63794. Производство клея в виде мелких форм. Хохлова З. В., Мерненко П. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та мясной пром-сти, 1955, вып. 7, 127—135

Выработка сухого клея в виде плиток очень трудоемка, длительна и требует больших производственных площадей. Опыты показали, что совершенствование процесса произ-ва может идти по линии выработки клея в виде мелких форм — шариков, кубиков, брусков. Для составления технологич. схем изготовления клея

в виде мелких форм проводилось изучение динамики движения влаги в материале. Мелкие формы клея выдерживают более высокую т-ру сушки, необходимую для быстрой диффузии паров влаги сквозь корку, благодаря чему достигается ускорение сушки. Разработаны технологич. схемы произ-ва клея в виде кубиков и гранул. При этом желатинизация проводится в обычных металлич. прямоугольных формах, а для измельчения приспособлена вертикальная шпигорезка. Перед сушкой производится предварительная обдувка воздухом в течение 2 час. при 10—12° и скорости воздуха 1,5 *м/сек.* Во второй зоне сушки т-ра достигает 25—30°, в третьей 40—50° (для гранул 55—65°). Производственные испытания сушки клея в виде кубиков и гранул показали возможность ускорения процесса сушки в 2 раза и увеличения производительности сушильных камер клееварочных з-дов. Новые технологич. схемы дают возможность механизировать процессы желатинизации и сушки. Р. К.

63795. Новый метод получения технического желатина. Хохлова З. В., Мерненко П. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та мясн. пром-сти, 1955, № 7, 123—126

Изучалась возможность получения желатины паровым или автоклавным способом. Для этого необходима максим. гидратация коллагена кости и сокращение термич. обработки кости в первой стадии диффузии. Кость замачивается холодной водой в течение 24 час. со сменой воды через каждые 4—6 час., затем промывается во вращающихся барабанах в сильном потоке воды для освобождения от примесей и органич. остатков. Затем кость подвергается паровой продувке и распарке насыщ. паром под давл. 2—5 *ат* в течение 10—20 мин. После каждой распарки и спуска пара диффузор наполняют водой с т-рой 90—95°. Производится настаивание 20—25 мин., после чего вода подается в бульоносборники, а оттуда в вакуум-аппараты для выпаривания. Распарка и настаивание кости производятся последовательно в течение трех раз. Выпаривание желатиновых бульонов до конц-ии не выше 35% (в пересчете на сухое в-во). Желатинизацию ведут на разливных столах. Затем производится резка желатины и сушка ее в две ступени. Схема получения автоклавной технич. желатины более экономична и обеспечивает выпуск продукции более высокого качества. Р. К.

63796. Объективный метод определения степени прозоленности желатиндающего сырья. Городецкая Р. В., Шахназарова М. Ш., Шеремет М. В., Вирник Д. И., Смирнова В. Е., Есакова Р., Тр. Всес. н-и. ин-та мясн. пром-сти, 1955, № 7, 114—122

См. РЖХим,. 1956, 24401.

63797 К. Технология кожи. Том 2. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтеева А. А., Страхов И. П. Перев. с русс. (Technologie kůže. 2. díl. Černov N. V., Aroninova Ju. N., Gajdarov L. P., Golovtějevova A. A., Strachov I. P. Z ruš. Praha, SNTL, 1955, 349, [1] str., il., 28, 40 Kčs) (чеш.)

63798 Д. Водорастворимые продукты конденсации дициандиамида с формальдегидом и их применение в качестве дубителей. Квендт (Über wasserlösliche Kondensationsprodukte des Dicyandiamid mit Formaldehyd und ihre Verwendbarkeit als Gerbmittel. Quendt Erwin. Diss. Techn, H., Darmstadt), 115 Bl., Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1591 (нем.)

63799 П. Дубление золеного голья. Северн (Tanning limed skins. Severn Douglas R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2707667, 3.05.55

Голье после золки (без мягчения и пикелевания) обрабатывают в барабане при pH не ниже 7,5 сополимером стирола и малеинового ангидрида, а затем водорастворимым минер. дубителем: солью титана, алюминия, циркония или хрома. И. Э.

63800 П. Новый метод наполнения кож (Procédé perfectionné pour charger le cuir) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1086651, 15.02.55 [Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 5, 118 (франц.)]

Для закрепления таннидов кожу, хотя бы частично выдубленную растительными или синтетич. дубителями, обрабатывают азотсодержащими органич. соединениями, не осаждающими танниды сразу, но способными осаждать их в дальнейшем. Применяют моно- или диметилолмочевину, приготовленную в спиртовой среде, или диметиловый эфир диметилолмочевины. Пример: кожи ускоренного растительного дубления после отжима на гидравлич. прессе в течение 1 мин. при давлении 150 *кг* вращают в барабане (до полного впитывания) с р-ром следующего состава (на 100 ч. кожи): 40 ч. порошкообразного каштанового экстракта, 10 ч. диметилолмочевины, 2 ч. сульфорицината натрия, 50—60 ч. воды. После сушки кожа сохраняет красивый цвет беж, содержание вымываемых соответствует кожам медленного дубления. И. Э.

63801 П. Водостойкий животный клей. Кил, Фенсил (Water-resistant animal glue. Keil Havard L., Fencil Louise K.) [Armour and Co.]. Пат. США 2708169, 10.05.55

Приготовление клея состоит в обработке твердого животного клея избытком CS_2 для подавления р-ции между белковыми молекулами и CH_2O путем блокирования свободных аминогрупп в молекулах белка. Затем получают вязкую суспензию обработанного клея в воде. К полученной суспензии добавляют этиленхлоргидрин в кол-ве, достаточном для того, чтобы поддерживать эту суспензию в жидком состоянии при $\sim 20°$. Суспензию смешивают с в-вом, выделяющим CH_2O, причем кол-во выделяющегося CH_2O должно быть равным 10% от веса твердого клея. Е. Л.

63802 П. Жидкий клей. Фенсил (Liquid glue. Fencil Louise K.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 508995, 11.01.55

Животный клей смешивают с жидким алифатич. растворимым в воде галоидозамещ. спиртом (напр., этиленхлоргидрином) при 40—80°. Кол-во взятого спирта должно быть достаточным (напр., 75% от веса клея) для растворения животного клея. Полученный жидкий клей дает такую же прочность склеивания, как и животный клей. Е. Л.

63803 П. Получение комплексных соединений железа с белками. Блок, Боллинг (Making ferrilactin. Block Richard J., Bolling Diana) [The Borden Co.]. Пат. США 2710858, 14.06.55

В водн. р-р, остающийся после выделения казеина из сыворотки, вносят соль 3-валентного железа (I) и в-во кислого характера в таком кол-ве, чтобы pH после взаимодействия с I не превышал 4,5. Затем pH повышают добавлением щелочи до тех пор, пока не образуется осадок, являющийся клешневидным соединением 3-валентного железа и белков сыворотки. С. Б.

См. также: 61804—61906, 63208

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

63804. Экономическая рентабельность переработки урановых руд. Барис (Amenability with relation

to the economics of processing uranium ores. Barnes John W.), Mines Mag., 1955, **45**, № 3, 76—77 (англ.)

Приводятся классификация минералов, содержащих U, и требования к процентному содержанию отдельных компонентов в рудах применительно к рудам плато Колорадо-Юта, чтобы их переработка оправдывалась экономически. Содержание U_3O_8 должно быть $\geq 0,10\%$; $CaCO_3 < 18\%$ (для з-дов, работающих по кислой схеме переработки, обычно $\leq 6\%$); отношение $V_2O_5 : U_3O_8 < 1$ часто указывает на огнеупорную руду. З-ды, перерабатывающие V_2O_5, обычно не применяют руд с содержанием $V_2O_5 < 0,75\%$, а з-ды, не перерабатывающие V_2O_5, обычно не принимают руд с содержанием $V_2O_5 > 1\%$. Для анализа берут 4—12 *кг* руды и определяют, кроме перечисленных в-в, содержание также органич. в-в и сульфидов, требующих предварительного прокаливания руд, и сульфатов. Проводятся опыты по кислому и карбонатному выщелачиванию руды с применением окислителей и без них, чтобы определить расход реактивов и особенности данной руды. В. Ш.

63805. **Получение и эффективность новых неорганических адсорбентов, применяемых для очистки газов. I. Силикагель как средство для поглощения влаги из воздуха. Гонсалес-Карреро, Карбальидо** (Obtencion y eficacia de los nuevos adsorbentes inorganicos empleados en la depuracion de gases. I. El silicagel como agente deshidratante de atmósferas húmedas. González Carreró Jaime, Carballido Obdulia R.), An. Real soc. española fis. y quím. SerB, 1954, **50B**, № 2, 211—224 (исп.)

Обзор методов приготовления силикагеля (СГ). Исследованы скорости адсорбции паров воды из влажного воздуха продажными препаратами СГ, а также СГ, полученными способами, описанными в литературе, и приготовленными авторами (СГ-А и СГ-В). СГ-А получен обработкой продажного силиката Na (*d* 1,4) водн. 2 н. HCl при тщательном перемешивании и добавлении NH_4OH для инициирования образования геля. СГ-В получен при добавлении H_2SO_4 к силикату Na. Оба геля тщательно промывали и сушили. Лучшим оказался СГ-А, который в течение 3 суток поглощал 71% H_2O; другие СГ поглощали $<$28—35% H_2O в течение 12—24 час. Для всех СГ оптимальная т-ра активации 180°; более высокая т-ра снижает поглотительную способность СГ. Опыты с СГ, содержащими 0,9% $CoSO_4$, показали, что влажность, необходимая для изменения окраски индикатора, зависит от метода приготовления СГ. Г. Р.

63806. **Промышленное применение металлизированных диэлектриков. Наркус** (Industrial applications for metallized nonconductors. Narcus Harold), Plating, 1954, **41**, № 8, 901—902, 907—914 (англ.)

Описаны методы получения металлич. покрытий на диэлектриках (керамика, стекло, пластмассы) и применение изделий, полученных этими методами. Б. Т.

63807 П. **Способ получения тяжелой воды. Ханнерс** (Sätt vid framställning av tungt vatten. Hannerz A. K.). Швед. пат. 151000, 9.08.55

H_2 с повышенным содержанием D_2 (полученный электролизом воды, обогащенной D_2O) превращают в NH_3, который затем поглощают водой. После отгонки NH_3 эту воду подвергают электролизу. К. Г.

63808 П. **Управляемая на расстоянии аппаратура для перекачки жидкостей. Леверетт, Уорд, Уэйлс** (Remote control apparatus for transferring fluids. Leverett M. C., Ward F. R., Weills J. T.) [United States Atomic Energy Comission] Пат. США 2718459, 20.09.55

Патентуется электромеханическая аппаратура для перекачки радиоактивных жидкостей, а также переноса твердых радиоактивных в-в из одного или нескольких контейнеров в один другой или несколько других. Указывается уровень в заполняемых контейнерах. Для перекачки применяется сжатый воздух или вакуум. Ю. П.

63809 П. **Метод восстановления катализатора. Баух** (Method of reducing catalyst. Bauch Werner A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2707706, 03.05.55

Патентуется улучшение процесса приготовления окисного катализатора (К) группы Fe для углеводородных синтезов. Смешивают 1 вес. ч. предварительно восстановленного К с 0,5—5 вес. ч. К в начальной окисленной форме и восстанавливают смесь посредством H_2 при 260—425° и давл. ~1—35 *ати* в течение времени, равном $^1/_2$—$^1/_3$ от потребного для восстановления такого же кол-ва окисленного К, не смешанного с восстановленным К. Рекомендуется вести процесс в псевдоожиженном слое и вслед за восстановлением контактировать К со смесью H_2 и CO, применяемых для синтеза. В. Ш.

63810 П. **Регенерация катализатора** (Catalyst regeneration) [Svenska Skifferolje Aktiebolaget]. Австрал. пат. 164923, 15.09.55

При каталитич. очистке водорода, содержащего H_2S и значительные колич. O_2, одновременно с взаимодействием H_2 и O_2 при 150—350° происходит р-ция окисления H_2S с образованием свободной S. Если кол-во образующейся S превосходит кол-во S, испаряющейся при рабочих т-рах, то с течением времени значительное кол-во S оседает на катализаторе. Для удаления его предлагается через реакционную зону периодически пропускать очищ. H_2 с пониженным содержанием O_2. А. Р.

63811 П. **Усовершенствованный способ реактивации платиновых, палладиевых и платино-палладиевых катализаторов. Шварценбек, Туркевич** (Procédé perfectionné pour réactiver un catalyseur au platine, au palladium ou au platine et au palladium. Schwartzenbek Eugène F., Turkewich John) [The M. W. Kellogg Co.]. Франц. пат. 1083606, 11.01.55 [Chimie et industrie 1956, **75**, № 1, 96 (франц.)]

Катализатор, на котором отложилось углеродистое в-во, обрабатывают газом, содержащим O_2 (парц. давл. 0,2 *кг/см²*), при высокой т-ре в течение времени, достаточного для практич. восстановления его каталитич. свойств. Ю. М.

63812 П. **Способ производства активированного угля для рекуперации растворителей** (Procédé de fabrication de charbon actif pour la récupération de solvants et charbon actif obtenu par ce procédé) [Copley Ltd]. Франц. пат. 1072141, 8.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 2, 312 (франц.)]

Измельченное дерево пропитывают слабым р-ром H_3PO_4 (1 вес. %) и помещают в спец. реторту, где после первого обугливания массу активируют паром, содержащим небольшое кол-во NH_3. Я. К.

63813 П. **Способ тепловой обработки зернистых твердых веществ газами или парами путем псевдоожижения, в частности для получения активированного угля. Фейлер** (Verfahren zur Hitzebehandlung körniger Feststoffe mit Gasen oder Dämpfen nach dem Wirbelschichtverfahren, insbesondere zur Herstellung von Aktivkohle. Feiler Paul) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925887, 31.03.55

Метод отличается тем, что зернистое твердое в-во предварительно нагревается до требуемой т-ры потоком газа или пара, подаваемого под неподвижный или равномерно движущийся слой в-ва, а затем производится

псевдоожижение; так, при активировании угля с размером частиц 1—6 *мм* вначале через неподвижный слой угля подается смесь продуктов сгорания водяного газа с воздухом при добавлении водяного пара с т-рой ~1000° (нагревание угля примерно до 700°). Затем увеличением расхода газа производится псевдоожижение и окончательная активация угля. Такой способ обеспечивает уменьшение расхода водяного газа и пара примерно на 25% и увеличение выхода частиц угля размером >1 *мм* на 10%. В. К.

63814 П. **Способ изготовления газоочистительных масс из отходов, содержащих окись железа. Грузон, Шнейдер, Бюлер** (Verfahren zur Herstellung von Gasreinigungsmassen aus eisenoxydhaltigen Abfällen. Gruson Georg, Schneider Kurt, Bühler Georg). Пат. ГДР 10174, 28.07.55

Содержащие Fe_2O_3 отходы типа колчеданных огарков или железистых шламов (не содержащие CO_2), полученные из бокситов по методу Байера, смешивают с едкой щелочью из расчета ≥2 моля щелочи на каждый моль Fe_2O_3 и Al_2O_3. Пасту сушат в одну или несколько стадий и нагревают до 170—300° в атмосфере, не содержащей CO_2, причем Fe_2O_3 переводится (над ферритом щел. металла) в $Fe(OH)_3$. Образующийся продукт размалывают и разлагают водой. $Fe(OH)_3$, пригодную для улавливания H_2S или HCN, выделяют, а щелок возвращают в цикл. Л. Х.

63815 П. **Сцинтиллирующие кристаллы, чувствительные к нейтронам. Шенк** (Neutron-sensitive scintillators Schenck James). Пат. США 2719127, 27.09.55

Кристаллы LiJ, активированные Eu, имеют хорошую чувствительность к нейтронам и лучшую разрешающую способность, чем кристаллы LiJ, активированные Sn. Кристаллы выращивают в вакууме из расплава LiJ, содержащего от 0,0001 до 0,1 мол. % Eu в виде хлорида, хотя могут применяться и другие соли Eu. Полученный кристалл шлифуют до нужного размера, который должен быть в каждом из 3-х измерений не менее 1 *мм*. Б. Г.

63816 П. **Способ приготовления промежуточного связующего слоя для светящихся покрытий, в частности в электрических газоразрядных лампах. Хензелер, Штраусс** (Verfahren zur Herstellung einer Bindemittelschicht für Leuchtschrime, insbesondere in elektrischen Gasentladungslampen. Henseler Paul, Strauβ Wennemar) Пат. ФРГ 930010, 7.07.55

Вне газоразрядной лампы получают фосфорнокислый аэрозоль (А) с помощью р-ции между H_2O и туманом P_2O_5. Посредством газа-носителя А пропускают через покрываемую слоем трубку. Можно также сжигать технич. красный P (без примеси твердых окислителей) в струе воздуха, насыщ. H_2O, в закрытой камере, предварительно соединенной с лампой; через камеру воздух пропускают в покрываемую слоем трубку. Подвод насыщ. влагой воздуха или водяного пара регулируется. В. Ш.

63817 П. **Усовершенствование выпрямителей из окиси меди и способ их получения. Эрби** (Mejoras en un rectificador de oxido de cobre y método de fabricar el mismo. Irby William) [International General Electric Co., Inc.]. Мексик. пат. 55597, 21.07.55

Медную пластину погружают в разб. водн. р-р, содержащий галогены, нитраты и перхлораты Sb, Bi и Fe, нагревают для образования на ее поверхности пленки окиси, выдерживают на холодном воздухе в течение некоторого времени, затем еще раз нагревают и после охлаждения окисленную пластину обрабатывают холодной водой. А. Г.

63818 П. **Состав для отделки металлов** (Metal finishing composition) [Poor and Co.]. Австрал. пат. 165556, 27.10.55

Сухой состав, растворяющийся в разб. к-тах и образующий отделочное покрытие на металле, состоит из бихромата, растворимого в разб. к-тах; водорастворимого, не кислого, не гигроскопичного сульфата и восстановителя, способного восстановить в кислом р-ре 6-валентный Cr до 3-валентного состояния. Восстановитель не должен давать нерастворимых сульфатов. Л. Х.

63819 П. **Метод и аппаратура для электростатического покрытия предметов. Рансберг, Рансберг, Рансберг, Рансберг** (Method and apparatus for electrostatically coating articles. Ransburg H. J., Ransburg H. G., Ransburg H. P., Ransburg E. M.). Англ. пат. 710852, 710919, 710920, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, 557 (англ.)]

Частицы покрывающего жидкого в-ва распыляются под действием электростатич. сил из точек, расположенных вдоль вытянутого края пленки этого в-ва, образованной при протекании жидкости через узкое удлиненное отверстие. Предмет, выдерживаемый под потенциалом, притягивающим струю жидкости, движется по определенному пути, в то время как источник струи колеблется с определенной частотой вдоль второго определенного пути. При распылении жидкости распылительная головка вращается. В. Ш.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

63820. **Уменьшить потери от коррозии в Канаде. Годард** (Reducing the cost of corrosion in Canada. Godard H. P.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 9, 35—38 (англ.)

Убытки от коррозии в США оцениваются в 5,5 млрд. долларов, а в Канаде в 500 млн. долларов в год. Рассматриваются различные виды коррозии. Предлагается ф-ла для определения экономич. эффекта применения защитных мероприятий. Перечисляются организации, занимающиеся вопросами коррозии, основные труды по коррозии, спец. журналы различных стран. В. П.

63821. **Явление перепассивации сталей в окислительных средах. Батраков В. П., Акимов Г. В.,** Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов АН СССР, 1956, вып. 2, 22—25

См. РЖХим, 1954, 15723.

63822. **Сероводородная коррозия при высокой температуре. Баккенсто, Дру, Стейплфорд** (High temperature hydrogen sulfide corrosion. Backensto E. B., Drew R. D., Stapleford C. C.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 22—32 (англ.)

Лабораторные коррозионные испытания углеродистых, хромистых и хромоникелевых сталей в паровой фазе, содержащей пары нефти, H_2S и H_2 в зависимости от т-ры, давления и конц-ии H_2S (исследование проводилось в атмосфере, содержащей от 0,002 до 1% H_2S при 278—722° и давл. H_2 от 0 до 35 *ати*), показали, что стойкость в H_2S сталей с содержанием <5% Cr, применяющихся для изготовления оборудования крекинга и фракционирования нефти, почти не отличается от коррозионной стойкости обычных углеродистых сталей. Коррозионностойкими являются стали типа 18-8 и более высоко-

легированные Cr-Ni-стали. Хорошей коррозионной стойкостью в атмосфере, содержащей H_2S, обладают стали с Al-покрытиями. М. К.

63823. **Жаро- и коррозионностойкие материалы.—** (Heat and corrosion resistant materials.—), Steel, 1953, **133**, № 15, 173, 176, 179 (англ.)

Описано применение сталей, содержащих Ni, Cr, Mo, Co, W, Ti, Zr, сплавов или карбидов некоторых из этих металлов. М. М.

63824. **Исследование необычного случая точечной коррозии на подводной части корабля. Деволай** (The investigation of an unusual cause of shipbottom pitting. Devoluy R. P.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 49—54 (англ.)

Описаны два случая точечной коррозии (К) на подводной части судна, наблюдавшиеся в различных гаванях. Испытания в тех же условиях нескольких серий образцов, покрытых в различных комбинациях антикоррозионной и противообрастающей краской, показали, что К имеет место при сочетании двух факторов: наличия в воде сернистых соединений и непосредственного контакта основного металла с противообрастающей окраской. Чтобы предотвратить К, требуется исключить хотя бы один фактор. М. К.

63825. **Устойчивость материалов к механической коррозии. Хенке** (Resistance of materials to mechanical corrosion. Henke Russell W.), Prod. Engng, 1956, **27**, № 1, 194—197 (англ.)

63826. **Влияние кобальта на коррозию белого чугуна. Боховкин И. М.**, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 1955, **16**, 79—84

Рассматривается влияние Co на коррозию белого чугуна в H_2SO_4. Отмечается различное влияние Co на скорость коррозии чугуна в зависимости от наличия в нем Si. М. К.

63827. **Нержавеющие и кислотостойкие стали — их значение и будущее. Вальчок** (Die rost — und säurebeständigen Stähle ihre Bedeutung und Zukunft. Walczok Kurt), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 29—30, 391—393 (нем.)

Обзор по классификации областей применения и размеров произ-ва различных марок нержавеющих сталей. Р. А.

63828. **Проблемы коррозии в производстве азотной кислоты. Зелдерс** (Corrosieproblemen bij de salpeterzuur-fabricage. Zelders H. G.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 5, 66—70 (голл.)

Описаны явления коррозии сварных швов и коррозии под напряжением стали 18-8. Термич. обработка с целью устранения напряжений не дала удовлетворительных результатов: через год эксплуатации термич. обработанные сварные швы корродировали. К. Г.

63829. **Вопросы коррозии металла в пищевой промышленности. Бергнер** (Fragen der Metallkorrosion in der Lebensmittelchemie. Bergner K. G.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 1, 17—24 (нем.)

На ряде практич. примеров показано значение различных факторов, влияющих на коррозию металлов. Делаются попытки современного научного обоснования и трактовки ряда актуальных вопросов и причин коррозии металла; намечаются пути для выбора ряда технич. средств предупреждения коррозии в пищевой пром-сти. П. Ф.

63830. **Нержавеющая сталь в молочной промышленности. О'Се** (Stainless-steel creameries. O Sé), Irish Agric. and Creamery Rev., 1956, **18**, № 265, 7—8 (англ.)

В молочной пром-сти в Ирландии широко применяется аустенитная сталь 18-8 в качестве конструкционного материала. В условиях воздействия р-ров $CaCl_2$ и молочной к-ты эту сталь легируют $\sim$8% Mo. Так как сталь 18-8 сравнительно чувствительна к действию хлоридов, то при стерилизации оборудования следует избегать употребления гипохлорита с pH выше 9. Р-ры NaOH вызывают коррозию только при очень высокой конц-ии ($\sim$40%) или в горячем состоянии. Аэрация способствует коррозии. Для охлаждения холодильного оборудования рекомендуется применять обыкновенную воду. В случае применения $CaCl_2$ pH р-ра должен быть $>$9. Следует избегать нагрева р-ра до высокой т-ры, пока он соприкасается с нержавеющей сталью. В настоящее время осуществляется аммиачное охлаждение при помощи змеевика, смонтированного над резервуаром. При этом способе молоко в цистернах охлаждается так же скоро, как при пользовании р-ром $CaCl_2$, кроме того, устраняется коррозия и упрощается работа пастеризатора. Так как масло имеет свойство прилипать к гладкой поверхности металлов, то применение нержавеющей стали для маслобойной аппаратуры возможно только после ее опескоструивания. Г. М.

63831. **Окисление типографского шрифта, его причины и способы предотвращения.—** (A nyomdai betü oxidálódása, az oxidálás okai és orvoslási módja.—), Papir-és nyomdatechn., 1955, **7**, № 4, 140 (венг.)

Указывается, что окисление шрифта всегда является следствием воздействия влаги, действия аммиака даже малых конц-ий и т. д. Шрифт освобождается от окисла и покрывается антикоррозионным маслом. Краска, покрывающая шрифт при печатании, также защищает его от коррозии. Г. Ю.

63832. **Производство и применение сверхчистого свинца. Фаньяни** (Produzione e applicazione del piombo iperpuro. Fagnani L.), Metallurgia ital., 1954, **46**, № 6, 211—220 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описываются коррозии Pb и H_2SO_4 и получение Pb и Zn электролитич. путем. М. М.

63833. **Расширение областей применения алюминия в химической промышленности. Эллиотт** (The development of aluminium chemical plant. Elliott E.). Chem. Prod., 1956, **19**, № 3, 112—115 (англ.)

Рассмотрены механич. и технологич. свойства Al и некоторых его сплавов и приведены примеры их использования в качестве конструкционного материала в хим. машиностроении. Высокая коррозионная стойкость Al в нейтр. и слабокислых средах и нетоксичность продуктов коррозии позволяют широко применять Al в пищевой и фармацевтич. пром-сти. Б. З.

63834. **Коррозионная стойкость алюминиевых материалов.—** (Das chemische Verhalten der Aluminium-Werkstoffe.—), Aluminium Ranshofen itt., 1955, **3**, № 2, 31—34 (нем.)

Обзор по коррозионной стойкости некоторых Al-сплавов и чистого Al в условиях воздействия различных химически активных сред, с учетом структуры сплавов, чистоты их поверхности и других факторов. Кроме основных известных методов защиты от коррозии, в последнее время уделяется большое внимание так называемому твердому анодированию с применением низких т-р при высоких плотностях тока для деталей, подверженных повышенному механич. износу. В качестве эффективного метода защиты от коррозии указывается на плакировку некоторых сплавов чистым Al, грунтовку «Wash-Primer». Кратко излагаются различные виды коррозии Al, методы испытания Al на коррозию и влияние различных газов и паров на его коррозионную стойкость при повышенных т-рах, давлениях и влажности. П. Ф.

63835. **О коррозии водомеров.** (Progress report of Task Group T — 4F — 1 on water meter corrosion.—), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 77—80 (англ.)

Общий обзор. Приведены фото для некоторых случаев коррозии деталей водомеров, трубопроводов и прочего

оборудования. Дана качеств. характеристика состава отложений. Намечены пути борьбы с коррозией: изготовление водомеров различных типов в зависимости от агрессивности воды, обработка воды для снижения ее агрессивности и др. Намечена обширная программа дальнейших исследований. А. М.

63836. Исследование коррозии конденсаторных трубок. Бисселл (Tests lick condenser — tube corrosion. Bissell William D.), Power, 1955, **99**, № 7, 102—104 (англ.)

Описана коррозия трубок двух больших двухходовых конденсаторов электростанций, расположенных близ устья р. Тонтон. Систематич. наблюдения за характером и интенсивностью коррозии, размещением повреждаемых трубок в конденсаторе, а также за характером потока воды в камерах конденсатора, привели к выводу, что основной причиной коррозии является захват воздуха и выделение его пузырьков из воды в камерах, где постоянно имеется разрежение. Существенное значение имеет турбулизация потока воды при входе ее в трубки. Мероприятия по уменьшению присоса воздуха и улучшению отсоса его из водяных камер снизили коррозию, но полностью ее не устранили. Были проведены испытания на коррозию трубок из 24 различных сплавов (по 50 трубок каждого сорта). Удовлетворительные результаты показали трубки из Cu-Ni-сплава с 10% Ni, которые прослужили уже ~7 лет и пригодны еще для дальнейшей эксплуатации. Затруднения с установкой этих трубок в конденсаторе, вызванные их высокой пластичностью, были устранены путем повышения твердости металла. А. М.

63837. Проблемы коррозии малых отопительных котлов. Хинст (Corrosion problems in small heating boilers. Hinst H. F.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 1, 11—18 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии отопительных котлов низкого давления (давление пара до 1,05 *ати*, давление воды до 11 *ати* при максим. т-ре 121°). Основные причины коррозии: растворенный в воде кислород и величина pH; наружная коррозия связана с т-рой металла ниже точки росы дымовых газов, особенно содержащих SO_2 и SO_3, в связи с конденсацией H_2SO_4. Коррозия конденсатопроводов связана с наличием в паре свободной CO_2, растворяющейся в конденсате; для борьбы с этим явлением рекомендуется вводить летучие амины нейтрализующего или пленкообразующего типа. Отмечена возможность перегрева металла, особенно при значительном накипеобразовании. Рекомендуются после монтажа котлы подвергать щелочению для удаления масла и защитных покрытий, наносимых для предохранения от коррозии при транспортировке и хранении. После заполнения ранее дренированного котла необходимо энергично прокипятить залитую в него воду с целью ее деаэрации. В водогрейных котлах воду следует нагреть до 82°, что дает частичную деаэрацию воды. Воду в котле рекомендуется подщелочить р-ром NaOH (~150 *г/м³*) или иной щелочью, а также добавить сульфит Na (~200 *г/см³*). Если котел не работает, то его нужно закрыть, а в зольник поместить противень с негашеной известью для поглощения влаги. При работе котла необходимо избегать подсоса воздуха в систему отопления, добавлять к воде установленное кол-во щелочи, применять топливо с возможно более низким содержанием S, систематически чистить дымогарные трубы от золы и других твердых продуктов горения, адсорбирующих влагу и сернистые газы, систематически вводить в котловую воду сульфит Na для поглощения O_2; применять термич. деаэрацию питательной воды; избегать периодич. дренирования котла и утечек вод. А. М.

63838. Причины коррозии железных водопроводных труб. Хаберли (Korrosionsursachen in eisernen Wasserleitungen. Häberli Kurt), Schweiz techn. Z., 1956, **53**, № 8—9, 169—172 (нем.)

Изложены общие основы равновесия между свободной CO_2 и карбонатной жесткостью воды, а также электрохим. теория коррозии железа в воде. Рассмотрены основные факторы коррозии железа под действием холодной и горячей воды. Указывается, что в холодной воде коррозию уменьшают следующие факторы: повышенная жесткость, отсутствие агрессивной CO_2, высокое содержание кислорода, низкая скорость движения воды; коррозия ускоряется при низких значениях конц-ии O_2 и жесткости воды, при высокой скорости движения воды, наличии коррозионных гальванопар, отложений инородных в-в, наличии блуждающих токов и агрессивной CO_2. В горячей воде коррозия идет тем интенсивнее, чем выше содержание O_2 и агрессивной CO_2. А. М

63839. Изучение коррозии в тропических условиях. Романовский (L'étude de la corrosion en milieu tropical. Romanovsky V.), Corros. et anti-corros., 1956, **4**, № 2, 53—59 (франц.)

Приведены результаты работы 1-й французской коррозионной станции в зоне тропич. климата и исследований по коррозионной стойкости металлов и красок в условиях высокой т-ры и влажности. Отмечается коренное отличие между результатами, полученными в условиях тропич. и умеренного климата. З. С.

63840. Разрушительное действие атмосферных загрязнений на материалы. Паркер (The destructive effects of air pollution on materials. Parker A.), Colliery Guard., 1955, **191**, № 4937, 447—450 (англ.)

Приведены данные об основных загрязнениях атмосферы и распределении их в зависимости от характера местности и времени года в Англии. В индустриальных центрах кол-во осаждающихся из атмосферы твердых в-в составляет >190 *т/км²* в год и может достигать 780 *т/км²*. В крупных городах и городских местностях это кол-во составляет 78—156 *т/км²*, в сельских местностях < 39 *т/км²*. В воздухе городов на уровне грунта или вблизи него конц-ия CO_2 составляет зимой 5—100 *мг* на 100 *м³*, летом конц-ия ниже. Приведена классификация строительных материалов в зависимости от наличия в них карбонатов Mg и Ca, превращающихся под действием окислов серы в сульфаты. Исследован механизм коррозии металлов в атмосфере различной степени загрязненности. Отмечено наибольшее влияние SO_2, особенно во влажном климате. Прямые убытки от разрушений в результате загрязнений воздуха достигают ~150 млн. фунтов стерлингов в год, а с учетом падения производительности — 250 млн. Я. Л.

63841. Современные установки для цинкования. Рюб (Neuzeitliche Verzinkungsanlagen. Rüb Friedmund,) Werkstatt und Betrieb, 1955, **88**, № 12, 757—761 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются современные установки, оборудование и методы, применяемые как для предварительной обработки поверхности металла перед цинкованием, так и для самого процесса цинкования различными методами. Дано описание крупной автоматич. установки для травления, мойки и сушки листового металла больших размеров. Для предварительной обработки и травления мелких деталей, в условиях массового произ-ва, применяются особые травильные барабаны — автоматы, в которых, кроме травления, автоматически производится также обезжиривание, мойка, сушка и перемещение деталей (при помощи вмонтированных в барабаны шнеков) из одного барабана в другой. Приводится краткое описание процесса горячего цинкования, при котором различают мокрый и так называемый сухой способ цинкования. Приводится описание и схемы различных печей на жидком, газовом и твердом горючем, применяемых для

обогрева ванн, для горячего цинкования. Дано описание автоматич. установок для гальванич. покрытий крупных листов. Указывается на преимущества гальванич. цинкования, заключающееся в бóльшей чистоте, равномерности и коррозионностойкости покрытия, а главное в возможности регулирования толщины покрытия путем регулировки тока и режима ванны, вследствие чего указанный метод является особенно эффективным для декоративного цинкования. П. Ф.

63842. **Получение оксидной пленки на олове (и белой жести) и способы повышения ее антикоррозионных свойств. Бриттон** (Le film d'oxyde sur l'étain et son renforcement pour améliorer la résistance à la corrosion. Britton S. C.), Métaux (Corros.-inds), 1955, **30**, № 355, 134—138 (франц.)

63843. **Анодное оксидирование полуфабрикатов, полученных спеканием окисленных порошков алюминия. Эрангель, Лелон, Ле-Нуай** (Oxydation anodique des demi-produits obtenus à partir de poudres d'aluminium oxydées et frittées. Hérenguel J., Lelong P., Le Nouaille M., m-lle), Rev. métallurgie, 1955, **52**, № 5, 369—374 (франц.)

Опыты проводились на прессованных и прокатанных образцах, полученных спеканием термически окисленного чешуйчатого порошка Al 99,5%-ной чистоты с частицами диам. 6μ и толщиной окисной пленки 0,2μ; в р-ре H_2SO_4 (180 *г/л*) при 20° в начальных напряжениях 15 и 45 *в*. Наблюдаемое во время анодного окисления увеличение сопротивления авторы объясняют тем, что первичная окисная пленка, покрывающая частицы порошка, препятствует прохождению тока. Она же обусловливает непрозрачность и серую окраску электролитич. оксидных пленок. О. Б.

63844. **Осаждение титана на поверхность меди при помощи гидрида титана. Ломбарди, Борди** (Titanatura di superfici di rame a mezzo di idruro di titanio. Lombardi P., Bordi S.), Metallurgia ital., 1954, **46**, № 6, 221—224 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В результате разложения TiH_2 при высокой т-ре на поверхности Cu образуется слой Cu-Ti-сплава, обладающего очень большой твердостью. Описаны процесс «титанирования» и свойства образующегося покрытия. М. М.

63845. **Новый путь прекращения коррозии. Гиббон** (New way to stop corrosion. Gibbon Anthony), World Oil, 1955, **141**, № 6, 200 (англ.)

Описан способ защиты стали от коррозии путем нанесения на нее методом разбрызгивания тонкого слоя Pb-эмульсии и указаны области применения этого способа в пром-сти. З. С.

63846. **Химические способы травления и защиты поверхности Zn и Zn-сплавов. Штрашилль** (Chemische Beiz- und Oberflächenschutzverfahren von Zink und seinen Legierungen. Straschill M.), Metallwaren- Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 8, 367—373 (нем.)

Описаны методы обезжиривания, щел. и кислого травления Zn и его сплавов и создания на их поверхности защитных слоев (лакировка, фосфатирование, сульфидирование, анодное хроматирование). М. М.

63847. **Коррозионностойкие футерованные сосуды. Ханаи** (耐食内張容器 ○ 花井嘉夫），日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Engrs, 1956, **59**, № 446, 267—269 (япон.)

63848. **Эмалированный алюминий. Фильхабер** (Emailliertes Aluminium. Vielhaber Louis), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 3, 125—127 (нем.; рез. англ., франц.)

В США и Англии начали применять эмалирование Al. С этой целью разработаны новые типы эмалей с коэфф. расширения, равным коэфф. расширения Al, и т. пл. 660°. Достижение столь низкой т-ры плавления эмали удалось осуществить путем применения эвтектич. смесей, не содержащих Pb. Английские эмали типа Alu glas могут быть нанесены на Al без предварительной обработки его поверхности. Обычно рекомендуется меднение или получение окисных Cr-Al-слоев. Эмалированный Al не может заменить собой эмалированное железо, но эмалевые покрытия могут конкурировать с другими видами покрытий (лакокрасочные, анодные окисные пленки) и позволяют расширить область применения Al. Эмалированный Al рекомендуют применять в виде футеровочных плиток, материала для оконных рам, мебели, резервуаров и т. д. Требования к эмалированному Al очень разнообразны, поэтому применяют различные методы испытания, дающие возможность определить те или иные его свойства (термич. стойкость, механич. свойства, хим. стойкость и др.). Вследствие незначительного содержания SiO_2 в шихте Al-эмали не обладают высокой стойкостью к к-там. П. Щ.

63849. **Латексно-цементные смеси. Ролингс** (Latex-cements. Rawlings E. G.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 9, 278—283 (англ.)

Покрытия для защиты от коррозии изготовляют из смеси консервированного NH_3 конц. натурального латекса с гидравлич. цементом, портландским или глиноземистым, и наполнителем. Получающийся продукт обладает хорошей адгезией к различным поверхностям и эластичностью, хорошо сопротивляется действию разб. к-т, кислых солей, щел. р-ров, морской воды, истиранию. Н. П.

63850. **Новые достижения в области антикоррозионной защиты стали методом окраски. Лаутербах** (Neuere Entwicklung des Korrosionsschutzes von Stahl durch Anstrichstoffe. Lauterbach Heinz), Klepzigs Anz., 1956, **64**, № 1, 25—26 (нем.)

Изложены основы коррозии окрашенных изделий на границе металл — окраска. Более подробно рассмотрены вопросы торможения коррозионных процессов путем добавки в лакокрасочные композиции замедлителей коррозии (ЗК). В частности, указывается, что для торможения анодного процесса зарекомендовали себя в качестве ЗК соли фосфорной, бензойной и вольфрамовой к-т; из органич. ЗК — поливинилбутирал; а для торможения катодного процесса — хроматы, полифосфаты, нитриты, а также силикаты. Некоторые ЗК нашли применение в судостроительной пром-сти. Ф. Л.

63851. **Красочные покрытия в нефтяной промышленности. Футнер** (Paint in the petroleum industry. Foother H. B.), J. Inst. Petrol., 1954, **40**, № 363, 65—75 (англ.)

Общие принципы подготовки поверхности металла к окраске (стали) для защиты его от коррозии. В. В.

63852. **Современные составы на основе цинковой пыли. Эйнсберген** (Die moderne Zinkstaubcompounds. Eijnsbergen J. F. H. von), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 107—108 (нем.)

Рассматриваемый метод холодного цинкования рекомендуется как способ защиты больших сооружений (шлюзы, мосты, краны, туннели и т. п.) непосредственно на месте, без подготовки поверхности пескоструйной обдувкой или травлением; способ может быть использован для восстановления поврежденного покрытия, нанесенного ранее методом горячего цинкования. Возможно также защищать слегка заржавленную поверхность. Однако защитные свойства получаемого покрытия значительно уступают горячему цинкованию, В Zn-состав (Zn - C), применяемый для получения покрытия, входит Zn-пыль при размере частиц от 2 до 5 μ в кол-ве 94% и 3—4% ZnO. В качестве связующих используют такие масла и искусств. смолы, у которых

кислотное число лежит <3х; кроме того, вводят соответствующие пластификаторы и стабилизаторы связующих. Zn-C может наноситься путем окрашивания кистью, погружением и др. способами. Чаще применяется 1-й способ с продолжительной (2—3 дня) промежуточной сушкой. Благодаря высокому содержанию Zn в Zn-C они достаточно электропроводны и при толщине от 50 μ осуществляют электрохим. защиту. Zn-C рекомендуется наносить на подслой Pb-содержащей краски, после чего покрытие Zn-C защищают лаками на основе фталатных смол, тунгового масла, хлоркаучука. Н. О.

63853. **Новое антикоррозионное защитное покрытие. Фриц** (Ein neuer Rostschutz. Fritz J. C.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 2, 54—55 (нем.)

В США и в ряде других стран в последнее время получил широкое распространение метод защиты изделий от коррозии краской на основе Zn-пыли. Наилучший защитный эффект получается при содержании в покрытии >90% чистой Zn-пыли, смешанной с искусств., по возможности электропроводной смолой, разб. соответствующим летучим р-рителем. Смола, обволакивая мельчайшие Zn-зерна при отвердевании, дает весьма прочную и плотную защитную пленку. При условии, если агрессивная среда не очень активна и Zn-слой обладает достаточной толщиной, защитные его свойства могут сохраняться годами. Если на такое Zn-покрытие дополнительно нанести лаковую защитную пленку, то Fe может быть защищено на еще более длительный срок. Указанное Zn-покрытие может быть нанесено без предварительного опескоструивания основного металла. Нанесение покрытия толщиной примерно в 30—40 μ лучше всего осуществляется методом распыления, которое может производиться даже и в сырую погоду. Покрытие не влияет на качество шва при последующей сварке листов между собою, ввиду чего может быть рекомендовано для использования в вагоностроительной пром-сти. Zn-покрытие имеет матово-серый цвет, сравнительно недорого и применяется для покраски мостов, судов, резервуаров, трубопроводов и т. п., так как для известных Pb-Al, Mg- и др. покрытий, непременным условием является абсолютно чистая поверхность основного металла. П. Ф.

63854. **Замедление коррозии металлов в водных средах. Гатос** (Inhibition of metallic corrosion in aqueous media. Gatos Harry C.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 39—48 (англ.)

Обзор по механизму действия органич. и неорганич. замедлителей коррозии. М. К.

63855. **Замедлители коррозии на нефтеперегонных заводах. Шервуд** (Corrosion inhibitors in petroleum refineries. Sherwood P. W.), Petroleum, 1956, **19**, № 2, 57—61, 65 (англ.)

Рассмотрено действие различных замедлителей коррозии (ЗК) с точки зрения электрохим. теории коррозии. В отличие от неорганич. ЗК, органич. ЗК не снижают свою эффективность при наличии хлоридов и других ионов-активаторов. Отмечена целесообразность повышенной конц-ии хроматов на 1-й стадии обработки; на 2-й стадии достаточны малые конц-ии этого ЗК. Продолжительность периода стабилизации (1-я стадия) зависит от начальной конц-ии хроматов и содержания хлоридов. При 100 *мг/л* NaCl и 500 *мг/л* хроматов восстановление их прекращается через 15 дней; при 250 *мг/л* хромата натрия стабилизация наступает через 30 дней, а при 25—50 *мг/л* не заканчивается даже через 180 дней. При 10 000 *мг/л* NaCl и 500 *мг/л* хромата стабилизация наступает через 30—35 дней, а общий расход реагента в 5 раз больше, чем при 100 *мг/л* NaCl. Оптимальная конц-ия хроматов составляет 500 *мг/л* при 100 *мг/л* NaCl и 1000 *мг/л* при 10 000 *мг/л* NaCl. Повышение т-ры не влияет на эффект торможения коррозии; не влияет также на эффективность действия хроматов аэрация воды. В качестве ЗК для защиты от коррозии бочек и трубопроводов для газолина, содержащего небольшое кол-во воды, применяют $NaNO_2$, конц-ия которого для дистиллата составляет 0,005%; при 0,05% NaCl — 0,04—0,05%. Расход этого ЗК резко возрастает с увеличением конц-ии хлоридов (2% NaCl — 2,5% $NaNO_2$). $NaNO_2$ наиболее эффективен в умеренно щел. р-рах. Для обработки питьевой воды целесообразно применение силиката Na (1-я стадия обработки ⩾8 *мг/л* SiO_2, а после создания защитной пленки — 4 *мг/л*). Основой действия катодных ЗК является образование защитной пленки $CaCO_3$; для этого, помимо наличия в воде $Ca(HCO_3)_2$, требуется еще добавление некоторых в-в, регулирующих этот процесс в нужном направлении. Предпочтительным методом обработки жестких вод является введение в них небольших кол-в (от 0,1 до 100 *мг/л*) дегидратированных полифосфатов. С увеличением т-ры (до 80°) следует повышать дозировку фосфата. Фосфатный метод эффективен при pH ⩾5. Достаточно хорошая защита от коррозии в р-рах хлоридов (рассолы) достигается добавлением в них 50—100 *мг/л* полифосфата; защита улучшается при дополнительном вводе 500 *мг/л* Ca^{2+}. Большинство органич. ЗК действует путем адсорбции их поверхностью металла. Из указанных ЗК наиболее эффективен бензоат Na в сочетании с $NaNO_2$. Из органич. аминов известны бутиламин, амиламин, циклогексиламин и др. Высокомолекулярные к-ты (олеиновая, стеариновая и др.) эффективны только при повышенной их конц-ии. А. М.

63856. **Надлежащая промывка предотвращает коррозию пятнами. Браун, Спринг, Хеннесси** (Proper rinsing practice curbs pinpoint corrosion. Brown L. J., Spring Samuel, Hennessey W. J.), Iron Age, 1955, **176**, № 22, 110—114 (англ.)

С целью исследования причин образования ржавчины на холоднокатанной стали в зависимости от состава р-ров, применяемых для очистки стали, образцы выдерживались при комнатной т-ре над насыщ. р-ром однозамещенного фосфата аммония при относительной влажности ≈92% в течение 16—24 час. Другая часть образцов выдерживалась во влажной атмосфере после отжига в восстановительной атмосфере. Все образцы промывались сначала в сравнительно мягкой воде, затем в водах различного состава. При промывке в дистилл. воде появлялись лишь следы ржавчины. Жесткая вода, содержащая 150 ч. $CaCl_2$ и $MgSO_4$ на 1 млн., вызывала образование толстого слоя ржавчины. Промывка в слабощел. жесткой воде приводила к возникновению точечной коррозии или пятен. Хлор-, сульфат- и нитрат-ионы обладали коррозионной активностью, а гидроксил-, карбонат, бикарбонат- и силикат-ионы не оказывали коррозионного воздействия на сталь при отсутствии агрессивных ионов. Установлено, что конц-ия щелочи в промывной воде, содержащей агрессивные ионы, не оказывает влияния на интенсивность коррозии. Если образцы после промывки в щел. воде, содержащей NaCl, промыть в дистилл. воде или в паровом конденсате, то коррозия не возникает. Уменьшение агрессивности промывной воды было достигнуто путем добавления $NaNO_2$, NaCN и $Na_2Cr_2O_7$. При промывке в щел. воде, содержащей сульфаты, отожженная сталь обладала большей коррозионной стойкостью, чем холоднокатанная сталь. Интенсивность образования ржавчины при промывке в воде, содержащей хлор-, нитрат- или сульфат-ионы, также была выше на холоднокатанной стали. Е. З.

63857. **Предотвращение коррозии под действием конденсата. Хадрлик** (Practical condensate corrosion

control. Hudrlik O. L.), Tappi, 1955, **38**, № 11, 152А—154А (англ.)

Краткий обзор причин коррозии и методов ее предотвращения; особое внимание обращено на применение летучих аминов, нейтрализующих и пленкообразующих. Указывается на существенную роль докотловой обработки воды. Летучие амины рекомендуются для конденсационных станций, а пленкообразующие — для установок с большими потерями конденсата и высоким содержанием CO_2 в паре. Обращается внимание на возможность отрицательных последствий применения пленкообразующих аминов (цементация шлама; образование отложений на поверхностях нагрева котлов и др.). Рассмотрены методы контроля скорости коррозии с помощью пластинок, контроля опытных участков труб и измерения pH пара и конденсата. А. М.

63858. **Предохранение металлических изделий от коррозии в процессе хранения и транспортировки. Шикорр** (Die Verhütung der Korrosion von Blechwaren bei Lagerung und Versand. Schikorr Gerhard), Ind.-Anz., 1956, **78**, № 5, 57—60 (нем.)

Рассматриваются различные методы защиты (упаковка в бумаге, защита смазками, жирами, воском, лаками, красками, металлич. покрытиями и др.) в зависимости от заданных условий. Ф. Л.

63859. **Электрическая защита подземных кабелей и труб от коррозии. Ридель** (Elektrischer Korrosionsschutz der in Erde verlegten Kabel und Rohre. Riedel Heinrich), Elektrotechn. Z., 1956, **A77**, № 5,129—136 (нем.)

Для определения необходимого защитного потенциала катодной защиты (КЗ) различных металлов пользуются диаграммами Пурбе, показывающие зависимость потенциала металла от значений pH р-ров. На диаграмме ограничиваются 3 или 4 области. В 1-й из них имеет место коррозия при анодных поверхностях. Во 2-й коррозия не будет иметь места из-за достаточно отрицательного потенциала металла. Для Fe таким защитным потенциалом будет —0.85 *в* относительно медносульфатного неполяризующегося электрода и для Pb — 0,55 *в*. В области 3-й будет существовать пассивация металла. Наконец, в области 4-й для Pb будет иметь место катодная коррозия. Приводятся схемы дренажа, схемы КЗ наложенным током, гальванич. анодами, описана новая методика выбора системы КЗ и ее расчета на основании контрольных измерений силы тока и потенциалов. На основании таких контрольных измерений рекомендуется построение характеристич. линий зависимости миним., средней и максим. силы тока от потенциалов. Дано обоснование для выбора того или иного вида электрич. защиты по виду характеристич. линий. Эти же линии указывают, какое дополнительное сопротивление должно быть включено в дренажное соединение для получения на защищаемой линии нужных потенциалов. Так как КЗ может увеличить опасность коррозии для соседних сооружений, то необходимо производить замеры потенциалов на этих сооружениях до и после КЗ. Если при включении защиты потенциал соседнего сооружения изменяется более чем на 100 *мв*, то необходимы защитные мероприятия и на этих сооружениях. Приводится практич. пример применения характеристич. линий для определения условий КЗ трубопровода и параллельного ему кабеля. В случае защиты нескольких параллельных кабелей, лежащих в кабельном канале, целесообразно соединять между собой все оболочки кабелей. Такие же соединения с включенным дополнительным сопротивлением должны ставиться и на пересечениях двух каналов. Иногда целесообразна установка вблизи пересечения с обеих сторон электроизолирующих муфт. В. П.

63860. **Вопросы коррозии на сооружениях гамбургских городских железных дорог. Книфлер** (Korrosionsfragen in Bereich der Hamburger S-Bahn. Kniffler Alfred), Elektrotechn. Z., 1956, **A77**, № 5, 153—157 (нем.)

Описание мероприятий по борьбе с токами утечки на линии электрич. городской железной дороги протяжением в 32 *км* двухпутного участка и 10 *км* однопутного. Потребление тока для всего участка составляет 1,58 *гвт-ч/км* при максимуме в 2,12 *гвт-ч/км* и минимуме в 0,51 *гвт-ч/км*. Для начального ускорения в 0,9 *м/сек²* необходима мощность в 3000 *кв*. Для уменьшения токов утечки было принято повышенное напряжение питания в 1200 *в*. Расстояние между отдельными питающими подстанциями на двухколейном участке было 3—3,5 *км* и лишь на конечном участке было одностороннее питание на 6 *км*. Междурельсовые соединения устанавливались в среднем через каждые 300 *м*, а междупутные — через каждые 500 *м*. Длина сваренной нитки рельса была увеличена с 30 до 60 *м*, а добавочное сопротивление стыка уменьшено с эквивалентной длины рельса в 3—6 *м* до 0,4 *м* при сечении междустыковых соединений в 120 *мм²*. Продольное сопротивление рельсов с поперечным сечением в 6248 *мм²* было уменьшено до 0,022 *ом/км*. На участке в 2,3 *км* была испробована замена деревянных шпал на бетонные. Отмечается, что применение таких мероприятий, как электроизолирующие стыки, покрытия, изолирующие вставки, не всегда являются эффективными. Спец. измерения переходного сопротивления 3,24 *км* рельсов на однопутном участке дали значение в 4,62 *ом/км* при сухой погоде и 2,2 *ом/км* после длительного дождя. Измерения этого же сопротивления на участке длиной рельсов 11 *м*, имевшем 18 деревянных шпал, дали значения в 550—850 *ом* при сухой погоде и 250—400 *ом* при сырой земле. Отсюда сопротивление отдельной деревянной шпалы было принято в среднем равным 14 *ком* в сухих условиях и 6 *ком* — во влажных. Такой же участок с бетонными шпалами дал сопротивление 650—950 *ом* при сухой земле и 220—350 *ом* при влажной. Продольное сопротивление путевых рельсов увеличивалось на 1,33% из-за наличия стыков с шунтирующими соединениями, что значительно меньше допускаемого VDE0115 в 20%. Приводится ф-ла для вычисления падения напряжения на обратном пути тока, расчет по которой дал для данного случая для двухпутного участка 2,3 *в/км* и для однопутного 1,7 *в/км*. Ток утечки, растекающийся при напряжении на рельсах в 56 *в* на 2,3 *км* двухпутного участка, был равен 28,5 *а*. Приводятся ф-лы для расчета тока утечки. В. П.

63861. **Борьба с коррозией корпусов небольших морских судов. Брэдли** (Corrosion control on the hulls of harbor craft and small ships. Bradley Wm. G.), Texas J. Sci., 1955, **7**, № 4, 396—401 (англ.)

Описаны способ и результаты применения электрохим. защиты от коррозии подводной части корпусов морских судов. З. С.

63862. **Прибор для определения коррозионной агрессивности атмосферы. Томашов Н. Д., Берукштис Г. К., Локотилов А. А.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 345—349

Принцип конструкции прибора заключается в создании коррозионной пары, для которой в одном измерении были сохранены микромасштабы, передающие условия работы микропар, а в другом макроразмеры. Прибор состоит из 15—20 Cu-электродов (катодов) и такого же кол-ва Fe-электродов (анодов). Толщина пластин $<0,5$ *мм*. Электроды собираются в пакет,

причем между ними прокладывается изолирующий материал толщиной 10—50 μ. Катодные пластины присоединяются параллельно к одному общему выводу, анодные к другому. Выводы подключены к чувствительному микроамперметру или самопишущему прибору. Рабочей поверхностью модели являются хорошо отшлифованные торцы пластин, боковые и противоположные концы пластин изолированы. При возникновении на рабочей поверхности прибора пленок влаги, между катодными и анодными пластинами возникает разность потенциалов и начинает протекать ток. Прибор регистрирует токи, возникающие не только при видимом увлажнении поверхности электродов, но и при появлении пленки влаги, образующейся вследствие адсорбции водяных паров. Агрессивность атмосферы и изменение ее во времени можно охарактеризовать по величине тока коррозии, периодически регистрируемого гальванометром или постоянно самопишущим прибором. П. Ш.

63863. Выявление межкристаллитной коррозии методом красок. Боровиков А., Попов С., Гражд. авиация, 1956, № 3, 29

Рассматриваемый метод выявления очагов межкристаллитной коррозии на изделиях из Al-сплавов при помощи красок состоит в том, что на поверхность металла сначала наносится слой красной краски, состоящей из 10—30 *г* анилинового красителя «судан IV», 20—30% бензина и 70—80% осветительного керосина, а затем белая краска, представляющая собой смесь из 70% белой нитроэмали «ДМ», 20% разжижителя «РДВ» и 10% Zn-белил. О наличии очагов межкристаллитной коррозии судят по появлению четких следов красной краски на белом фоне. Установлено, что метод красок позволяет выявлять межкристаллитное разрушение глубиной $\geqslant$0,1 *мм*. М. К.

63864 К. Химическое оборудование из винипласта. Конструирование, изготовление и эксплуатация. Бакланов Н. А., Вашин Г. З. (Коррозия в хим. произ-вах и способы защиты, вып. 4). М., Госхимиздат, 1956, 224 стр., илл., 7 р. 90 к.

63865 К. Дерево как материал для химической аппаратуры. Клинов И. Я. (Коррозия в хим. произ-вах и способы защиты, вып. 5). М., Госхимиздат, 1956, 56 стр., илл., 1 р. 60 к.

63866 Д. Кинетика высокотемпературного окисления пирофорного железа водяным паром. Сарычев Б. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1956

63867 П. Метод и процесс полирования поверхности. Эплер (Verfahren und Vorrichtung zum Flächenpolieren. Eppler Arthur Herman). Пат. ФРГ 928873, 13.05.44 [Metalloberfläche, 1955, **9**, № 10, B158 (нем.)]

Метод полирования заключается в том, что полируемую поверхность обрабатывают с помощью сжатого воздуха полировочно-водной суспензией, содержащей тонкоизмельченный абразив размером частиц $\leqslant$149 μ (лучше 11—22 μ). Метод дает возможность производить полировку с большой точностью при незначительных допусках. Обработанная поверхность приобретает шелковистый блеск и становится бархатистой на ощупь. Такая поверхность много лучше удерживает масляную пленку, чем поверхность, полированная обычным способом. Это особенно важно для обработки трущихся поверхностей (подшипников). В качестве полировочного средства употребляется обычный «новакулит», изготовляемый в США из природного камня. В качестве абразивного материала можно употреблять и другие в-ва, используемые в виде шлифовочной суспензии. Н. С.

63868 П. Способ получения на металлических деталях высокопрочной против образования окалины поверхности. Шульце (Verfahren zur Erzeugung einer hoch zunderfesten Oberfläche auf metallischen Gegenständen. Schulze Herbert) [Vereinigte Metallwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 927126, 28.04.55

Рекомендуется способ получения высокопрочной металлич. поверхности, противостоящей окалинообразованию, для изделий, подвергаемых нагреву до т-ры >800° и воздействию агрессивных газов. Способ отличается тем, что слой защитного покрытия толщиной 0,25—0,40 *мм* наносится на поверхность изделия путем распыления сплава, содержащего 1—12% Al, 5—30% Cr, остальное Fe, с последующим покрытием полученного таким образом поверхностного металлич. слоя другим слоем, состоящим из измельченного порошка Li_2CO_3 или Al_2O_3, или смеси этих обоих в-в (в пропорции 1 : 3 до 1 : 1) в воде. Последнее покрытие можно наносить кистью по нагретому до 150—200° изделию, что ускоряет процесс его сушки. Приводится пример обработки подобным способом поверхности стального ящика для отжига деталей, выдерживающего после обработки т-ру 1000°, и срок службы которого удваивается по сравнению с обычным стальным ящиком. П. Ф.

63869 П. Метод защиты металлических поверхностей и изделий (Procédé de protection des surfaces métalliques et objets ainsi obtenus.) [The Armco International Corp.]. Франц. пат. 1079881, 3.12.54 [Rev. aluminium 1955, **32**, № 227, 1180 (франц.)]

Патентуется метод увеличения коррозионной стойкости оцинкованных изделий или изделий, поверхность которых покрыта Al, отличающийся тем, что изделия обрабатываются в водн. р-ре H_2CrO_4, а образующаяся из этого р-ра пленка на изделии высушивается. Я. М.

63870 П. Коррозионностойкие Al-покрытия на стали (Perfectionnements apportés aux procédés pour proteger les pieces en acier par de l'aluminium contre la corrosion) [Reynolds Metals Co.]. Франц. пат. 1064834, 1064835, 18.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8724 (нем.)]

Покрытия из Al-сплава (2—4% Zn +12% Si или 5—10% Zn + 0,5—5% Mg) твердые и обладают большей коррозионной стойкостью, чем сплавы Al, содержащие 10% Zn. М. М.

63871 П. Регулировка состава раствора для химического никелирования. Сполдинг (Electroless nickel solution control. Spaulding Robert A.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2726968, 2726969, 13.12.55

Водный р-р для хим. никелирования содержит водорастворимую соль Ni и гипофосфит в качестве восстановителя. Расход гипофосфита возмещается добавками гипофосфорной к-ты, р-р обрабатывается анионообменным в-вом для удаления образующихся фосфит-ионов. Для поддержания желаемой конц-ии Ni в ванну добавляется водорастворимое соединение Ni до необходимого pH. М. М.

63872 П. Парообразные замедлители коррозии. Уоктер, Стилман (Vapor phase inhibitors of corrosion. Wachter Aaron, Stillman Nathan) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510013, 8.02.55

Метод защиты от коррозии железных сплавов, корродирующих при контакте с парами воды и кислородом, путем помещения их в закрытое пространство, в которое введено небольшое кол-во нитрита морфолина (I), достаточное для создания коррозионнозащитной

конц-ии этого в-ва в паровой (газовой) фазе. Это достигается путем диспергирования I в воде имеющего pH по меньшей мере ~6. Вместо I можно применять также нитрит 2,2,4,6-тетраметилпиперидина. А. М.

63873 П. Покрытие, тормозящее коррозию. Уоктер (Corrosion inhibition coating. Wachter Aaron) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 509765, 1.02.55

Предложено антикоррозионное покрытие, растворимое в воде и предназначенное для защиты поверхности железных сплавов от действия углеводородов, содержащих небольшое кол-во воды. В качестве примера приведен следующий состав этого покрытия (в вес. %): модифицированный крахмал 55, глицерин 34,5, $NaNO_2$ 10, смачивающий агент 0,5. Миним. содержание $NaNO_2$ в покрытии 0,02%. А. М.

63874 П. Способ защиты от коррозии железной и стальной арматуры. Турстен (Verfahren zum Korrosionsschutz von Eisen- und Stahlarmierungen. Torsten Leo) [Internationella Siporex A.-G.]. Пат. ФРГ 927135, 28.04.55

Способ защиты от коррозии железной и стальной арматуры, укладываемой в легкий бетон, бетон или в аналогичные с ним массы, заключается в введении небольших добавок в защитное покрытие хромата в виде весьма труднорастворимого хромата бария ($BaCrO_4$). При этом предполагается, что бетонная или другая масса, в которой находится армированный металл, обычно содержит сульфаты, вследствие чего в течение продолжительного времени будет происходить непрерывный, но замедленный процесс превращения хромата Ba в еще более труднорастворимый $BaSO_4$ и легкорастворимый хромат с небольшой конц-ией, вполне достаточной, однако, для пассивации арматуры и невредной для здоровья рабочих. Приводится краткое описание технологии покрытия арматуры вышеуказанными защитными покрытиями и ряд примерных рецептур этих покрытий: 1) гомог. смесь из 100 ч. портландцемента с 2 ч. хромата Ba и 40 ч. воды наносится на арматуру путем окунания; после высыхания последней она заливается обычным бетоном; 2) 100 ч. жидкого стекла смешивается с 50 ч. хромата Ba и наносится на арматуру; после высыхания покрытия арматура заливается пенобетоном; 3) смесь из 100 ч. портландцемента, 20 ч. хромата Ba, 5 ч. казеина и 42 ч. воды наносится на арматуру путем окунания; после высыхания покрытия арматура заливается легким бетоном (состоящим из портландцемента, измельченного песка, воды и Al-порошка); после схватывания легкий бетон обрабатывается в автоклаве паром с давл. 10 *кг/см²*; 4) смесь из 100 ч. мелкоизмельченного кварцевого песка, 25 ч. гашеной извести, 10 ч. хромата Ba, 3 ч. растворимого в воде эфира целлюлозы и 5 ч. воды наносится на арматуру; после высыхания арматура заливается легким бетоном (состоящим из смеси измельченной негашеной извести, летучей золы, воды и Al-порошка и, по желанию, еще 1% гипса); после схватывания армированные бетонные детали обрабатываются в автоклаве паром при давл. 8 *кг/см²*; 5) смесь из 100 ч. цемента, 15 ч. хромата Ba, 35 ч. спирта наносится на арматуру и после сушки ее заливают легким бетоном (состоящим из цемента, гранулированного доменного шлака и воды), причем для ускорения процесса схватывания и сушки, забетонированные детали подвергаются воздействию насыщ. влагой атмосферы с т-рой 80°. П. Ф.

63875 П. Способ предотвращения коррозии и образования отложений в установках для водяного охлаждения и отопления. Михель (Verfahren zur Verhinderung der Korrosion und der Bildung von Abscheidungen in wasserführenden Kuhl — und Heizanlagen. Michel Josef Martin) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 9337, 18.03.55

Патентуется способ предотвращения коррозии металла и образования отложений в системах водяного охлаждения и отопления добавкой к воде хромовокислых солей и, в случае надобности, хлоратов и (или) перхлоратов щел. металлов в кол-ве до 1%. При этом pH воды поддерживается в пределах 5—7, преимущественно ~6. Способ отличается тем, что хроматы частично заменяются нитратами щел. металлов и (или) аммония в кол-вах от 10 до 75%. При наличии в защищаемой системе (в контакте с обрабатываемой водой) металлов, в особенности при наличии мест спайки, состоящих преимущественно из Pb, Sn, их сплавов и т. д., в состав хроматно-нитратной смеси вводят еще фосфаты, сульфаты или силикаты щел. металлов, включая аммоний в отдельности или в смеси, в различных кол-вах, преимущественно от 15 до 25%. Рекомендуемый состав смеси: 70—50% нитрата щел. металлов или аммония; 15—25% хроматов щел. металлов, преимущественно бихроматов; 14—20% сульфатов, фосфатов или силикатов щел. металлов или аммония (в отдельности или в смеси); 1—5% хлоратов или перхлоратов щел. металлов. А. М.

63876 П. Способ уменьшения коррозии перегонных аппаратов. Ларбр, Ле-Буше (Verfahren zur Verringerung der Korrosion in Destillations-Apparaten. Larbre Jean-Baptiste, Le Boucher Bernard Charles) [Esso Standard Soc. Anonyme Francaise]. Пат. ФРГ 931545, 11.08.55

Способ уменьшения коррозии перегонных аппаратов для перегонки углеводородных, в частности минер. масел, заключается в добавлении в перегонный аппарат небольших кол-в производных гуанидина, в частности хлоргидрата (напр., дифенил-гуанидин-хлоргидрата), в кол-ве преимущественно от 0,001 до 1% от веса воды. Указанный метод предложен в связи с коррозией перегонной аппаратуры (конденсаторы в верхней части перегонных колонн и т. д.), в которой осуществляется перегонка сырой нефти водяным паром. Коррозия вызывается многими причинами, в частности HCl, продуктом гидролиза $MgCl_2$ и выделяющимся при этом из нефти H_2S. Водн. фаза, возникающая при конденсации продуктов перегонки, часто имеет $pH < 2$. Описаны результаты опытов, проведенных в лабор. условиях и на полупромышленной установке, которые показали, в зависимости от pH водн. фазы (нейтр-ция велась NaOH, Na_2CO_3 и NH_3) и т-ры ее, ослабление коррозии стали в 4,2—18 раз и даже полное ее прекращение. А. М.

63877 П. Метод и состав для торможения коррозии. Марш (Method and composition for inhibiting corrosion. Marsh Glenn A.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2728727, 27.12.55

Предложен метод защиты от коррозии стального оборудования (в частности, при обработке силикатных нефтеносных пластов) от действия р-ров, в которых содержится или получается HF, путем присадки к кислотному р-ру замедлителя коррозии (ЗК), состоящего из смеси соединений As^{3+} и алкильных, арильных или алкиларильных производных тиомочевины (ТМ). В зависимости от состава среды (HF, фторофосфорная к-та), ее конц-ии (до 50 вес. %) и т-ры (85—150°) суммарная дозировка ЗК составляет 1—2 вес. %, в том числе 0,5—1,0% соединений As^{3+} и столько же производных ТМ. Рекомендуемая дозировка —0,6% 1-го и 0,8% 2-го компонента. В качестве соединения As предложена As_2O_3, а ТМ — нормальная дибутилтиомочевина и диэтилтиомочевина. Дано обоснование предлагаемого метода, а также приведены методика и результаты лабор. испытаний, рекомендуемых ЗК. А. М.

63878 П. Упаковка материалов. Мидлтон (Packaging of materials. Middleton A. W.), Англ. пат. 711632, 7.07.54

Коррозия внутренних поверхностей сосудов, изготовленных из Al (или облицованных Al) и наполненных нейтр. или щел. пастами или порошками (напр., мыло, синтетич. моющие средства, зубная паста, краски и др.), предотвращается путем введения в пасту или в порошок одного или более нерастворимых силикатов, которые могут разлагаться сильной к-той (напр., силикаты Ba, Cd, Ca, Pb, Mg, Co, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr). Желательно, чтобы кол-во силикатов не превышало 10% веса пасты или порошка (нормально берется 0,05—5%). Силикат можно добавлять и смешивать с пастой или порошком или его можно получить введением в сосуд требуемых реактивов с последующим перемешиванием. Я. Л.

63879 П. Состав для чистки металлов. Шуберт, Пирер (Putzmittel für Metalle. Schubert Ernst, Pierer Heinz) [Firma Hermann Schubert]. Пат. ФРГ 752449, 14.02.55

Патентуемый состав для чистки металлов состоит из отходов лигнина, а именно, из осадков, получаемых при обработке лигнина водн. р-ром едкой щелочи, или смеси указанных осадков с каким-либо другим в-вом, применяемым для очистки металлов. Осадки получают путем декантирования р-ра. Осадок представляет собою мелкозернистый порошок из высокомолекулярных нерастворимых в воде лигниновых в-в следующего хим. состава (в %): щел. лигнина 79, свободной щелочи 4, воды 17. Благодаря содержанию щелочи, этот состав растворяет загрязнения на поверхности металла и оказывает восстанавливающее действие на корродированную поверхность; стоимость его небольшая. Приводится пример приготовления: 1000 ч. лигнина в течение 2 час. варятся в р-ре NaOH (50° Be). Затем путем декантирования отделяется осадок, который сушится и размельчается, после чего он готов к использованию. Если к 700 ч. этого порошка добавить 300 ч. измельченной пемзы, то получается еще более эффективный состав для чистки металлов. П. Ф.

63880 П. Обезжиривающее средство в твердом виде. Шнерб (Procédé de fabrication d'un produit dégraissant en pierres, pastilles on poudre. Schnerb H.). Франц. пат. 1027146, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1407 (нем.)]

Маточный р-р Na_3PO_4 упаривают наполовину, добавляют песок, тонкоизмельченную пемзу и опилки, заливают в формы и дают ему остыть. Готовый продукт используют в пром-сти и для домашних целей. Н. С.

См. также: Теоретич. вопр. 61080—61082, 61100, 61179—61181. Защита от коррозии 62313, 62314, 62618, 63098—63100, 63106—63109, 63114, 63270, 63272, 63274—63276

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

63881. Конструкционные материалы в химической промышленности. Эстбю (Konstruksjonmaterialer i kejmisk industri. Østby Johs. B.), Tekn. Ukebl., 1954, **101**, № 40, 873—879 (норв.)

Обзор. К. Г.

63882. Кривые распределения к расчету распределения по Крейгу. Лук (Verteilungskurven zur Craig-Verteilung. Luck Werner), Chem.-Ingr-Technik, 1956, **28**, № 4, 285—289 (нем.; рез. англ., франц.)

Даны теоретич. кривые распределения в-в для различных числовых совокупностей с различным кол-вом интервалов распределения (30, 50, 100, 150 и 200). Кривые предназначены для облегчения обработки эксперим. данных в тех случаях, когда применяются функции распределения. Особенно широко ими пользуются при определении чистоты в-в, которое в данном случае сводится к сравнению эксперим. кривой распределения с соответствующей теоретич. кривой. Н. Б.

63883. Преимущество химической очистки аппаратов от отложений. Ридел (Chemical cleaning is cheaper, too. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 33, 78, 80, 82, 85—86, 89—91 (англ.)

Обобщается опыт американской нефтеперерабатывающей пром-сти по применению хим. очистки (ХО) различных теплообменных и реакционных аппаратов, а также резервуаров и трубопроводов. Даны практич. рекомендации по подбору очищающих р-рителей в зависимости от типа оборудования, характера протекающего в аппарате процесса и хим. состава загрязнений. Подробно рассмотрены существующие методы ХО оборудования, применяемого при разгонке тяжелых и легких погонов нефти. Рассмотрены также вопросы, связанные с подбором конструкционных материалов для оборудования, подвергаемого ХО, для обеспечения достаточной коррозионной стойкости аппаратов. Б. С.

63884. Гидродинамика. Хьюз, Оппенхейм (Fluid dynamics. Hughes R. R., Oppenheim A. K.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 633—654 (англ.)

Ежегодный обзор. Библ. 298 назв. Б. Л.

63885. Течение жидкостей. Уэинтрауб (Flow of fluids. Weintraub Murray), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, part II, № 3, 532—539 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 157 назв. В. Ж.

63886. Влияние турбулентности на потенциал течения. Бокке, Слепцевич, Бор (Effect of turbulence on the streaming potential. Bocquet Philip E., Sliepcevich Cedomir M., Bohr David F.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 197—200 (англ.)

Опыты проводились на усовершенствованной установке, описанной ранее Бокке (Bocquet P. E., «Streaming Potential Concept», Ph. D. dissertation, University of Michigan, 1952). В результате проведенных опытов установлено, что: 1) ур-ние Гельмгольца — Смолуховского для потенциала течения при установившемся режиме движения жидкости справедливо как для ламинарного, так и для турбулентного течения; 2) найдены дальнейшие доказательства существования ламинарной пленки у стенки трубопровода при турбулентном движении жидкости. Отмечено, что потенциал течения может быть использован при изучении явлений, происходящих в жидкости при движении ее вблизи от стенки. Приведены схемы установки и графики зависимости отношения $E/\Delta p$ от Re, где E — потенциал течения и Δp — перепад давления. В. Р.

63887. Энергетическая форма уравнений движения вязкой жидкости и интеграл малозавихренных течений. Файнзильбер А. М., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 793—796

Дан вывод новых энергетич. ур-ний движения вязкой несжимаемой жидкости. Полученное решение позволяет уточнить теорию пограничного слоя, представив всю область течения в виде трех зон: вихревой (пограничный слой), малозавихренной и безвихревой. Если известны условия на границе слоя, то может быть получено распределение скорости по профилю течения. Э. Н.

63888. **Образование пузырьков в одиночных отверстиях. Хьюз, Хандлос, Эванс, Мейкок** (The formation of bubbles at simple orifices. Hughes R. R., Handlos A. E., Evans H. D., Maycock R. L.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 12, 557—563 (англ.)

Исследовалось влияние различных факторов в процессе образования пузырьков газа при его истечении из одиночного отверстия. Опыты проводились на системе воздух — жидкость при 20—25°. Применялась вода, ацетон и водн. р-ры ацетона и глицерина. Газ подавался под слой жидкости из газовой камеры небольшого объема по трубке, внутренний диаметр которой менялся от 0,38 до 5,42 *мм*. В опытах изменялись: вязкость жидкости (от 0,3 до 81 *спуаз*), поверхностное натяжение (от 26 до 74 *дн/см*), скорость воздуха в отверстии (от 0,09 до 3048 *см/сек*), объем газовой камеры (от 1,64 до 90,1 *см*^{3}). В пределах изменения указанных величин объем пузырьков воздуха составлял от 0,0108 до 1,262 *см*^{3}. При малых скоростях газа имеет место образование одиночных пузырьков, размер которых не зависит от расхода газа. Последний оказывает влияние с увеличением скорости газа. При больших расходах имеет место истечение в виде струи, которая в массе жидкости дробится на пузырьки различных размеров. Из данных опытов следует, что объем газовой камеры перед трубкой оказывает большое влияние на размер пузырьков газа. Если объем камеры $v_c < A_0\rho_2 c^2/(g\Delta\rho)$ (A_0 — площадь отверстия, ρ_2 — плотность газа, c — скорость звука в газе, g — ускорение силы тяжести и $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и газа), то имеет место непрерывный рост пузырьков. При $v_c \gg A_0\rho_2 c^2/g\Delta\rho$ устанавливается постоянное давление в газовой камере. Влияние материала (стекло и бронза) трубки для подачи газа в жидкость обнаруживается только при малых расходах газа. Длина трубки не влияет на размер образующихся пузырьков при отношении длины к диам. < 100. Данные о размерах пузырьков газа, образующихся при постоянном давлении в камере, обработаны в виде зависимости коэфф. сопротивления от критерия Рейнольдса и величины $N_\sigma = g\rho_{ж}d_p/\mu^2_{ж}$, где σ, $\rho_{ж}$ и $\mu_{ж}$ — поверхностное натяжение, плотность и вязкость жидкости; d_p — диаметр отверстия. Найдено, что коэфф. сопротивления пузырька газа в несколько раз больше, чем для шара, движущегося с постоянной скоростью. Это объясняется тем, что на коэфф. сопротивления пузырька газа влияет ускорение и нарушение однородности потока. В. К.

63889. **Унос жидкости. I. Механизм образования капель при пропускании газовых или паровых пузырей через слой жидкости. Ньюитт, Домбровский, Нелман** (Liquid entrainment. 1. The mechanism of drop formation from gas or vapour bubbles. Newitt D. M., Dombrowski N., Knelman F. H.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, 32, № 4, 244—261 (англ.)

63890. **Свободное и заторможенное псевдоожижение слоев твердых частиц. Массимилла, Бракале** (Fluidizzazione libera e frenata di letti di particelle solide. Massimilla Leopoldo, Bracale Sergio), Ricerca scient., 1956, 26, № 2, 487—504 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Проводились опыты по изучению свободного и заторможенного псевдоожижения слоев, состоящих из шарообразных стеклянных зерен диам. 0,7—3 *мм*. Опыты проводились в стеклянной колонне с внутренним диам. 90 *мм*. Обработка опытных данных производилась с использованием безразмерных параметров, характеризующих течение жидкостей сквозь компактный слой зернистого материала. Опыты по заторможенному с помощью сеток псевдоожижению дали хорошие результаты, характеризуемые более широким диапазоном изменения значений критериев Re. В. Р.

63891. **Применение явлений пульсации и вибрации.** —, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 27—29

Обзор иностранной литературы. Библ. 5 назв. В. Ж.

63892. **Экспериментальное исследование выравнивающего действия направляющих устройств в газоочистных, теплообменных и других аппаратах. Идельчик И. Е.,** Теплоэнергетика, 1956, № 5, 53—57

Приведено описание исследования направляющих устройств, размещаемых в различных аппаратах с боковым вводом газа для обеспечения равномерного распределения газового потока по всему сечению рабочей камеры. Даны указания по рациональному выбору направляющих устройств. В. Ж.

63893. **Очистка дымовых и промышленных газов от твердых частиц (золы и пыли). Кирпичев Е. Ф.** В сб.: Газоочистительные устройства и их внедрение на электростанциях и промышленных предприятиях, М.—Л., Госэнергоиздат, 1953, 37—78

Рассмотрены принципы устройства и условия нормальной эксплуатации циклонных пылезолоуловителей (ЦП). Даны конструктивные размеры ЦП с тангенциальным вводом газа и технологич. параметры их работы. Приведен способ расчета производительности, перепада давления и степени очистки газа от пыли. Описаны блоки из нескольких параллельно включенных ЦП, узлы и детали устройства батарейных циклонов. Рассмотрено пылезолоулавливание для разомкнутых схем приготовления угольной пыли на электростанциях и очистка дымовых газов малых котельных промышленных предприятий. Произведено краткое описание и характеристика работы трубчатого ЦП с водяной пленкой. Ю. С.

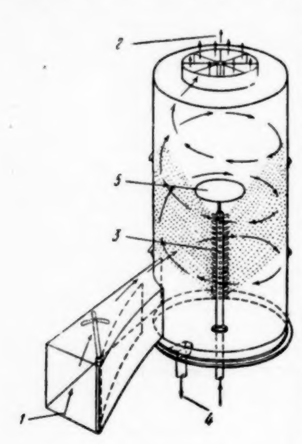
63894. **Теория и расчет циклона на основании новых исследований. Барт** (Berechnung und Auslegung von Zyklonabscheidern auf Grund neuerer Untersuchungen. Barth Walter), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1956, 8, № 1, 1—9 (нем.)

Рассматривается механизм движения частиц пыли в циклоне. Дана зависимость между потерей напора, степенью очистки и геометрич. размерами циклона. Приведены пример расчета циклона и результаты эксперим. проверки расчетных ф-л. Сравниваются различные типы циклонов и намечаются пути усовершенствования существующих конструкций. Н. Б.

63895. **Мокрая очистка отходящих газов в скруббере Вентури. Эйхфельдер** (Naßreinigung von Abgasen, insbesondere mit Venturi-Scrubber. Eichfelder Karl), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 3, 111—117 (нем.)

Приводится описание аппарата (А) для мокрой очистки газа от пыли и тумана, названного циклонным скруббером. А представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд, в который газ входит снизу по трубе *1* тангенциально, а выходит сверху через штуцер *2*. Вода под давлением поступает через центральную трубу *3*, на которой по высоте расположен ряд форсунок для ее распыления. Смоченная пыль или туман оседают на стенках А и выводятся в виде шлама через штуцер *4*. Для предотвращения уноса воды потоком газа установлен отбойный щиток *5*. А предназначен для

улавливания пылей и туманов размером >1 μ. Сопротивление А 25—100 *мм* вод. ст., расход воды (500÷÷2700)·10^3 *л/нм³* газа. Давление воды 5—10*ати*. Производительность А от 1000 до 200 000 *нм³/час*, т-ра газа до 800° и давл. до 7 *ати*. Рециркуляция жидкости возможна при хорошем ее осветлении, чтобы не забивались форсунки. Для сравнения приводится описание скруббера Вентури, предназначенного для улавливания пылей и туманов размером <1 μ. Рассматривается зависимость степени улавливания пылей в мокрых пылеуловителях от соотношения размеров частиц жидкости и пыли. Приводятся эксплуатационные данные по очистке газов в скрубберах Вентури и циклонных скрубберах. Я. Д.



63896. Движение шлама в процессе классификации. Травинский (Schlämmverfahren, die auf Klassiervorgängen beruhen. Trawinski Helmut), Montan-Rundschau, 1955, **3**, Sonderheft, Dez., 294—303 (нем.)

Приводятся описания схем и данные по различным системам сгущения и разделения шламов по фракциям в зависимости от требований процесса. Описываются и сравниваются системы статич. и динамич. сгущения; рассмотрено применение отстойников различных типов, гидроциклонов и тарельчатых сепараторов. Приводятся также комбинированные схемы сгущения. Библ. 28назв. Я. Д.

63897. Центрифугирование. Малони (Centrifugation. Maloney J. O.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part II, 482—485 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 86 назв. В. Ж.

63898. Перемешивание. Рaштон (Mixing. Rushton J. Henry), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 552—555 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 52 назв. Б. Л.

63899. Смешение двух или нескольких веществ. Берг (Blanding af to eller flere stoffer. Berg P. W.), Ingeniøren, 1955 **64**, № 15, 330—333 (дат.)

Обзор. Библ. 8 назв. К. Г.

63900. Механические насосы, применяемые для получения абсолютного давления от 5 до 10^{-2} *мм* рт. ст. Бюргер (Mechanische Feinvakuumpumpen. Bürger Herbert), Chem. Technik, 1956, **8**, № 4, 218—223 (нем.)

63901. Опыты с компрессорами, работающими без смазки, в производстве кислот. Фогель (Erfahrungen mit Trockenlaufkompressoren in Säurebetrieben. Vogel Karl), Chem.-Ingr-Technik, 1956, **28**, № 4, 260—262 (нем.; рез. англ., франц.)

Сообщается о положительном опыте применения компрессоров без жидкой (или полужидкой) смазки при произ-ве к-т. Приводится технич. характеристика и данные о длительности работы «бессмазочных» компрессоров. Дается описание конструкций поршней этих компрессоров, имеющих графитовые или баскодуровые (композиция из модифицированной фенолоформальдегидной смолы и графита) уплотняющие кольца, которые осуществляют функцию смазочного устройства. Н. Б.

63902. Решение вопросов теплопередачи счетными машинами. Левин, Оплер (Computer solves heat flow problems. Levine Charles A., Opler Ascher), Chem. Engng, 1956, **63**, № 1, 203—206 (англ.)

Приведены некоторые соображения относительно применения электронных вычислительных машин для численного решения сложных вопросов теплопередачи. В качестве примера рассмотрен расчет теплообменного аппарата с несколькими теплообменивающимися средами, каждая из которых отличается физ. свойствами, т-рой и протекает с различной скоростью, а также теплоотдача при ламинарном течении жидкости в реакторе со сложным характером тепловыделений. Показано, что применение вычислительных машин позволяет решать задачи, недоступные расчетам по другим методам, или значительно сокращает трудоемкость вычислений и затрату средств. А. Р.

63903. Теплопроводность слоев гранулированных частиц. Шнейдер (Thermal conductivity of granulated beds. Schneider W. G.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 828 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 15558.

63904. Быстрое измерение теплопроводности изоляционных материалов. Кодегоне (Rasche Messung der Wärmeleitfähigkeit von Isolierstoffen. Codegone C.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6**, № 11, 225—228 (нем.)

Изложена теория и практика метода быстрого измерения теплопроводности изоляционных материалов. Отмечены условия, необходимые для применения этого метода, наличие хорошего контакта между термочувствительным элементом и материалом и др. Пригодность и точность метода подтверждена применением его к материалам с известными значениями λ. В. Р.

63905. Изменение теплопроводности изоляционных порошковых материалов в зависимости от температуры. Глейзер, Каян (Variation of thermal conductivity with temperature of insulating powders. Glaser Peter E., Kayan Carl F.), Refrigerating Engineering, 1956, **64**, № 3, 31—35, 98 (англ.)

Разработан метод определения теплопроводности λ изоляционных материалов (ИМ), особенно пригодный для испытания порошкообразных ИМ. ИМ заполняет цилиндр, по оси которого расположена нагреваемая электрич. током нить, а на некотором расстоянии от нее — термопара. Извне цилиндр окружен рубашкой, по которой циркулирует охлаждающее масло. Масло протекает также через термостат, который поддерживает т-ру ИМ в цилиндре с точностью ±0,005°. Опыты производились с сухой инфузорной землей, имеющей частицы от 8 до 20 меш; плотность порошка составляла ~405 *кг/м³*. Приведены данные о λ инфузорной земли в области т-р от 21 до 150° в среде воздуха, гелия и аммиака при атмосферном и пониженном давлениях. А. Р.

63906. Влияние влажности на теплопроводность пробковой изоляции при температурах выше и ниже 0°С. Каммерер, Дюрхаммер (Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Wärmeleitzahl von Korkplatten unterhalb und oberhalb von 0°C. Cammerer J. S., Dürhammer W.), Kältetechnik, 1955, **7**, № 7, 195—197 (нем.)

Теплопроводность λ пробковой изоляции при увлажнении возрастает. Приведены данные исследований ряда авторов и дано теоретич. обоснование расчета влияния влагосодержания на изменение коэфф. λ пробки. При увеличении кол-ва влаги на 1% по объему λ пробковых пластин возрастает на 6,25% при т-ре >0° и на 8,75% при т-ре <0°. Э. Н.

63907. Конвективный теплообмен. Х а с и (對流傳熱. 橘藤雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 1, 29—34 (япон.)

Обзор. Библ. 18 назв. В. Ж.

63908. Изучение интерференционным методом теплоотдачи при естественной конвекции от замкнутых изотермических поверхностей. Д ж о н с, М а с с о н (An interferometric study of free-convection heat transfer from enclosed isothermal surfaces. J o n e s C. D., M a s s o n D. J.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 8, 1275—1281 (англ.)

Исследовалась теплоотдача от цилиндра диам. 50 *мм* и призм шириной 19 *мм* и высотой 100 и 50 *мм*, имевших постоянную т-ру, к охлаждаемым плоским стенкам окружающего их кожуха длиной 250 *мм*. В опытах варьировались разность т-р и расстояния от боковой и верхней стенок кожуха. Показано, что ур-ния для определения теплоотдачи за счет естественной конвекции к неограниченной вертикальной поверхности или к бесконечному цилиндру неприменимы при расстоянии между плоскими поверхностями <25 *мм* и при расстоянии между наружной поверхностью цилиндра и стенками <13 *мм*. При изменении расстояния между нагретой и холодной стенками значение коэфф. теплоотдачи α проходит через минимум. Для призмы высотой 100 *мм* при разности т-р 50° это имеет место при расстоянии между вертикальными стенками 6—13 *мм* в зависимости от расстояния между горизонтальными поверхностями. Для цилиндра миним. значение α имеет место при расстоянии его поверхности от стенки 3—9,5 *мм*. Увеличение расстояния между горизонтальными поверхностями >19 *мм* не влияет на α; при меньших расстояниях α от горизонтальной поверхности уменьшается. Результаты исследования находятся в противоречии с данными предыдущих работ, согласно которым α непрерывно уменьшается с уменьшением расстояния между стенками. Это объяснено тем, что в предыдущих работах влияние теплоотдачи путем теплопроводности было пренебрежимо мало, тогда как в условиях проведенных опытов при малых расстояниях между стенками оно существенно. Это подтверждается тем, что опытные значения α были близки к величинам, соответствующим α за счет теплопроводности. В. К.

63909. Теплоотдача влажного воздуха при конденсации пара. С е м е н и н В. М., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 11—15

Изучено влияние скорости w, влагосодержания d, т-ры потока влажного воздуха $t_{ср}$ и т-ры охлаждающей поверхности $t_{ст}$ на коэфф. теплоотдачи α влажного воздуха при конденсации из него пара на вертикальной плоской стенке. Опыты проводились с конденсатором, выполненным из двух листов латуни 400×670 *мм*, поставленных вертикально на расстоянии 10 *мм* один от другого; через щель между листами, разделенную на 13 отсеков, проходила охлаждающая вода. Внешние поверхности листов омывались потоком влажного воздуха, протекавшим по двум каналам сечением $27\times\times400$ *мм*. Коэфф. тепло- и массоотдачи определялись только для поверхности, ограждающей средний канал с охлаждающей водой; т-ра стенки опытного канала измерялась термопарами в 6 точках по направлению движения воды. Выполнено несколько серий опытов, каждая из которой характеризовалась $t_{ср}=$ const и $w = 1{,}2$; 2,2; 3,2 и 4,1 *м/сек*; изменялось значение d. Установлена линейная зависимость α от d (при $w =$ const и $t_{ср}=$ const); с изменением $t_{ср}$ при $w =$ const наклон прямых $\alpha = f(d)$ изменяется. При всех режимах работы на охлаждающей поверхности происходила только капельная конденсация пара; тепловая нагрузка не превышала 6000 *ккал/м² час*. На основании опытных данных по массопередаче получена зависимость: $Nu_D = 0{,}023\, Re^{0,8}$ в которую не включен Pr_D, так как значения его изменялись мало (0,595—0,617); отклонения опытных данных в области $Re = (5\div12)\times10^3$ от приведенного ур-ния $\leqslant18\%$. Сопоставление результатов с данными других исследователей подтверждает возможность установления приближенной аналогии между процессами тепло- и массообмена при небольших содержаниях конденсирующегося компонента в паро-газовых смесях. Ю. П.

63910. Влияние потока вещества на конвективную теплоотдачу при испарении и конденсации. Б е р м а н Л. Д., Теплоэнергетика, 1956, № 2, 25—30

Влияние массообмена (МО) на интенсивность конвективного теплообмена (ТО) противоречиво оценивается различными авторами, что вызвано отсутствием общепринятого способа определения коэфф. теплоотдачи α для процессов ТО при наличии поперечного потока (нормального к поверхности раздела двух фаз). При некоторых упрощениях дан вывод зависимости изменения α при наличии МО. При вычислении α с учетом тепла, переданного только теплопроводностью (не включая тепло, перенесенное в-вом), МО в случае конденсации увеличивает, а в случае испарения уменьшает α по сравнению с чистым ТО. Влияние МО заметно при значительных плотностях поперечного потока в-ва и может не учитываться в инженерных расчетах процессов сушки, испарительного охлаждения, кондиционирования воздуха, неизотермич. абсорбции, гетерог. хим. р-ций и т. п. Э. Н.

63911. Влияние некоторых факторов на теплоотдачу при кипении жидкости в трубах. С о р о к и н А. Ф., К о л а ч Т. А., Тр. Моск. энерг. ин-та, 1956, № 24, 41—63

Экспериментально исследован процесс кипения воды и водн. р-ров сахара в вертикальной трубе с определением средних значений коэфф. теплоотдачи α по зонам (по высоте) трубы. Примененная стальная труба с внутренним диаметром 32 *мм* и высотой 2 *м* обогревалась водяным паром и включалась в замкнутый контур с естественной или принудительной циркуляцией. Труба по высоте разделена на три зоны; в нижней части каждой зоны устроен сборник для отвода и измерения образовавшегося конденсата. Тепловые нагрузки q изменялись в пределах от 10^3 до $1{,}5\cdot10^5$ *ккал/м² час*. Найдено, что зависимость средней величины α для всей трубы от q при кипении воды отображается ур-нием: $\alpha = 81{,}8\, q^{0,4}$; при кипении р-ров сахара эти зависимости имеют вид: для 10% р-ра $\alpha = 56{,}75\, q^{0,43}$; для 20% р-ра $\alpha = 33{,}4\, q^{0,47}$ и для 40% р-ра $\alpha = 22{,}65\, q^{0,49}$. С повышением давления относительное увеличение интенсивности теплоотдачи α/α_0 пропорционально $(p/p_0)^{0,2}$, где α — коэфф. теплоотдачи при давлении p и α_0 — при атмосферном давлении p_0. Для выяснения влияния паросодержания потока β проделано сравнение α по зонам. Установлено, что β очень быстро возрастает по длине трубы и на участке 0,2 высоты от низа трубы достигает 80—90%. При этом α мало зависит от β, но при $\beta > 95\%$ резко падает, так как при высоких β возникают большие скорости пара, срывающего пленку жидкости со стенок трубы. Из результатов опытов по средней зоне, характеризующейся развитым кипением по всей поверхности, найдена обобщенная зависимость: $\alpha = 13{,}3\cdot10^{-4}\cdot(\lambda/d)(w_0\cdot d/\nu)^{0,8}(\nu/a)^{0,4}[q/(w_0\cdot r\cdot\gamma'')]^{0,7}[q(\sigma/\gamma')^{0,5}/(r\cdot\gamma'' a)]^{-0,34}[p/(\sigma\cdot\gamma')^{0,5}]^{0,91}$, где γ, ν, r, σ, a и γ' — теплопроводность, кинематич. вязкость, скрытая теплота парообразования, поверхностное натяжение, температуропроводность и плотность жидкости; γ'' — плотность пара и w_0 — скорость циркуляции. А. Р.

63912. Средний температурный напор в теплообменниках с перекрестным током. Фрицше (Der mittlere Temperatursprung bei Querstrom-Wärmeübertragern. Fritzsche A. F.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6,** № 1, 4—9 (нем.)

Средний температурный напор $\Delta_m t$ в теплообменниках (Т) с перекрестным током меньше $\Delta_m t_{\text{пр}}$ в противоточных Т. Введен поправочный коэфф. $\varepsilon = \Delta_m t / \Delta_m t_{\text{пр}}$ и даны графики его значений при различных расходах для нагреваемого и охлаждаемого теплоносителей для Т с перекрестным током, состоящих из одного или нескольких пучков труб. Сопоставлены различные схемы движения жидкости в межтрубном пространстве. При отсутствии перемешивания линий тока ε принимает максим. значение, т. е. эффективность таких Т выше. Э. Н.

63913. Барботажные нагреватели для силовых установок. Котелевский (Bubble contact heaters for power plants. Kotelewskij George P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48,** № 1, 20—25 (англ.)

Исследован процесс нагревания воды острым паром, барботирующим через жидкость. Опыты проводились в двух вертикальных открытых стеклянных цилиндрах диам. 95 и 48 *мм*, высотой 300 *мм*; пар подавался по центральной алюминиевой трубке диам. 4 *мм*, не доходившей на 25 *мм* до дна цилиндра. Снаружи трубка покрыта слоем резины; на ней укреплены горизонтальные перегородки в форме чередующихся колец и дисков, которые придают зигзагообразное направление барботирующему пару и содействуют раздроблению его на отдельные пузырьки. Измерялись изменение т-ры воды во времени, высота слоя паро-жидкостной смеси и периодически высота слоя чистой жидкости (для этого временно прекращалась подача пара). Опыты проводились при атмосферном давлении. Установлено, что средняя скорость подъема паровых пузырьков в воде при 100° составляет 0,69 *м/сек* и остается постоянной при объеме пара до 25% в паро-жидкостной смеси. При увеличении объема пара отмечается слияние отдельных пузырьков, что ухудшает условия теплообмена. Оптимальная скорость пара, отнесенная к полному сечению нагревателя, оценивается в 1,8 *м/сек* в воде при 100°. Объемный коэфф. теплоотдачи при атмосферном давлении установлен равным $3{,}25 \cdot 10^6$ *ккал/м³·час·град*. Расчеты, основанные на эксперим. данных, показывают, что применение барботажных нагревателей на силовых установках целесообразно при давлении пара $>8{,}4$ *кг/см²*, а особенно при высоких давлениях (>21 *кг/см²*). Барботажные нагреватели значительно дешевле трубчатых; их применение исключает спец. аппаратуру для деаэрации. Ю. П.

63914. Погружаемые нагреватели производственного назначения. Франкс, Бейкер (Immersion heaters for process use. Franks L. J., Baker J. A.), Plant. Engng, 1955, **9,** № 11, 85—88 (англ.)

Для нагревания различных жидкостей в технологич. процессах применяются электрич. нагревательные элементы, погружаемые непосредственно в жидкость. Кратко описаны конструкция погружного нагревателя (ПН), способы крепления в стенке сосуда и уплотнения отверстий, герметизация внутренней изоляции из гигроскопичной MgO от паров H_2O. Даны рекомендации по выбору величины уд. мощности ПН при нагреве H_2O, масел, парафинов. Приведены правила установки ПН в резервуарах, предохранения от местных перегревов вследствие образования малотеплопроводного слоя осадка или недостаточной циркуляции жидкости, защиты от коррозии. Э. Н.

63915. Применение электрического тока нормальной частоты для индукционного нагревания крупного оборудования в химической промышленности. Летен (Die Anwendung induktiver Netzfrequenzerwärmung in der Grosschemie. Lethen R.), Techn. Mitt., 1954, **47,** № 2, 61—64 (нем.)

63916. Нагревание токами высокой частоты. Пынар (Yüksek frekansla isitmanin yeni bir tatbikati. Pinar Hüsamettin), Demir ve çelik, 1954, **3,** № 4, 85—87 (турец.)

63917. Охлаждение вещества в каналах с кольцевым поперечным сечением. Бер (Über die Kühlung von Stoffen in Kanälen von kreisringförmigem Querschnitt. Baehr Hans Dieter), Kältetechnik, 1956, **8,** № 3, 79—83 (нем.)

Дан вывод ур-ния температурного поля в канале кольцевого поперечного сечения для случая течения в-ва без взаимного относительного перемещения частиц, т. е. при одинаковой скорости движения по всему сечению, как это имеет место при протекании весьма вязких жидкостей, жиров, пластмасс, и движении в вертикальных трубах сыпучих тел под действием силы тяжести. Рассматриваются случаи отвода тепла через внешнюю стенку при теплоизолированной внутренней трубе; рассмотрено также охлаждение через обе поверхности. Приведены таблицы значений функций, номограммы для упрощенного определения т-ры и пример пользования ими. Э. Н.

63918. К расчету газовых холодильников. Гофман (Über die Berechung von Gaskühlern. Hofmann E.), Kältetechnik, 1956, **8,** № 3, 90—93 (нем.)

Предлагается способ определения поверхности газовых холодильников с учетом кол-ва явного тепла, отдаваемого газом при охлаждении, и скрытой теплоты парообразования, выделяющейся при конденсации паров охлаждаемой паро-газовой смеси или влажного воздуха. Способ позволяет уточнить расчет газовых холодильников для очистки коксового газа, улавливания паров р-рителей, осушки H_2, охлаждения влажного воздуха. Э. Н.

63919. Действие конденсаторов для паров воды в установках для сушки под вакуумом. Дюнуайе, Дюнуайе (Fonctionnement des condenseurs de vapeur d'eau dans les appareils de dessiccation dans le vide. Dunoyer L., Dunoyer J. M.), Vide, 1955, **10,** № 60, 165—184 (франц.)

Теоретическое исследование действия конденсатора для улавливания водяных паров в процессе вакуумной сушки при использовании низкотемпературных хладоагентов выполнено при следующих предположениях: 1) в конденсатор поступает постоянное во времени кол-во паров воды A; 2) конденсация паров происходит на цилиндрич. поверхности длиной l и радиусом r с образованием слоя льда равномерной толщины (цилиндр, содержащий хладоагент, характеризуется радиусом r_0); 3) процесс испарения влаги из высушиваемого материала длится несколько часов, и увеличение толщины слоя льда на поверхности конденсатора происходит настолько медленно, что перепад т-р в слое льда соответствует установившемуся процессу теплопередачи посредством теплопроводности при т-ре на поверхности слоя льда θ и т-ре поверхности охлаждаемого цилиндра θ_0; 4) все молекулы пара попадают на поверхность конденсации, но определенная доля их не задерживается на ней и проникает в вакуум-насосы. Выведено ур-ние, описывающее тепло- и массо-передачу в конденсаторе: $A[a-(b+c)\theta]-2\pi Kl(\theta-\theta_0)/\lg(r/r_0)=2\pi rl\mu_1\lambda$, где K — коэфф. теплопроводности льда; $\lambda = a - b\theta$ — скрытая теплота испарения (a и b — константы); c — уд. теплоемкость паров воды. Кол-во паров, выделяющихся в 1 сек. с поверхности слоя льда в 1 *см²*, определяется ур-нием: $\mu_1 = p[M/2\pi R(\theta+273)]^{\frac{1}{2}}$, где p — упругость водяного пара над поверхностью льда при т-ре θ,

M — мол. вес, R — газовая постоянная. Анализ ур-ний приводит к следующим выводам. 1. Т-ра поверхности слоя льда θ при возрастании A проходит через весьма пологий максимум, который в практич. условиях работы не достигается. 2. Для определенного радиуса ледяного цилиндра r, образованного на цилиндрич. поверхности конденсатора (радиусом r_0), значение θ возрастает с уменьшением l и увеличением A. 3. В процессе периодич. сушки, когда требуется испарить определенное кол-во влаги, при заданном r_0 существует оптим. значение l, при котором кол-во несконденсированных паров, попадающих в насосы, будет миним. Поэтому нецелесообразно увеличивать l, так как это приведет к возрастанию кол-ва паров, попадающих в насосы, вследствие увеличения поверхности льда, с которой происходит испарение (несмотря на некоторое понижение поверхностной т-ры θ) Аналогичный эффект будет при недостаточном l, так как в этом случае произойдет повышение θ, которое окажет большее влияние, чем уменьшение поверхности льда, связанное с уменьшением l. 4. Для конденсатора с оптимальной l колебания в величине A не связаны со значительными изменениями в кол-ве водяных паров, попадающих в насосы. 5. При т-ре хладоагента в конденсаторе —80° (сухой лед в ацетоне) кол-во паров воды, попадающих в насосы, в практич. условиях составляет 10—50% всего кол-ва испаренной влаги из высушиваемого материала. Поэтому в практике сушки растворимых коллоидов целесообразно пользоваться еще более низкотемпературными хладоагентами — жидкими воздухом или азотом; возможно также применение хим. поглотителей влаги. Ю. П.

63920. Оросительный конденсатор. Б а д ж (The evaporative condenser. B u d g e J. J.), Refrig. J., 1956, **9**, № 7, 23, 25—27, 29 (англ.)

Описаны конструкция, принцип действия и характерные особенности оросительных конденсаторов с принудительной конвекцией воздуха, применяемых в холодильных установках. Приведены основные показатели работы таких конденсаторов, позволяющие определить поверхность охлаждения, расход воды и воздуха для заданной производительности. Ю. П.

63921. Проектирование барометрических конденсаторов. Х а у (How to design barometic condensers. H o w H a r l a n), Chem. Engng, 1956, **63**, № 2, 174—182 (англ.)

Рассмотрены различные конструкции барометрич. конденсаторов со свободным стеканием воды по направляющим элементам (полкам, дискам и т. п.), а также с подачей воды через спец. насадки; в последних удается удалять неконденсирующиеся газы с потоком воды через барометрич. трубу. Предложена новая конструкция конденсатора с распределителем воды в виде полого цилиндра с треугольными вырезами по окружности верхнего основания: вода подается внутрь цилиндра и сливается через прорези, причем уровень воды устанавливается автоматически в зависимости от расхода. Такой конденсатор может работать в широком диапазоне нагрузок, сопротивление его мало, разность т-р пара и воды на выходе$\leqslant$3°. Приведен примерный расчет барометрич. конденсатора. Рассмотрены конструкции приемного резервуара для конденсата, условия монтажа и эксплуатации. Ю. П.

63922. Выбор и применение конденсаторов с воздушным охлаждением. Н у с б а у м (Selecting and applying an air cooled condenser. N u s s b a u m O t t o J.), Refrig. Serv. and Contract., 1956, **24**, № 1, 35—40 (англ.)

Изложены преимущества применения воздушных конденсаторов (ВК) для холодильных установок. Приведен график для выбора размеров и определения характеристик ВК. Рассматриваются различные методы регулирования производительности ВК при изменении нагрузки испарителя и т-ры окружающего воздуха. Регулирование обдувания ВК включением или выключением электродвигателя вентилятора приводит к ускоренному износу электродвигателя и низкому коэфф. использования рабочей поверхности ВК. Эффективность этого метода несколько повышается при параллельном включении нескольких ВК с индивидуальными вентиляторами. Рекомендуется регулирование производительности изменением величины активной поверхности охлаждения ВК путем затопления части трубок жидким хладоагентом. Подробно описываются приборы контроля и схемы их подключения. При т-ре воздуха >38° и его малой относительной влажности экономичнее применять испарительные конденсаторы, особенно при наличии мягкой воды. Э. Н.

63923. Способ интенсификации конвективного теплообмена. Трубчатые теплообменники. Ф у р н е л ь (Procédé d'amélioration de l'efficacité de la convection. Gas des échangeurs tubulaires. F o u r n e l E.), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 368, 53—58 (франц.)

Для повышения коэфф. теплоотдачи при омывании внешней поверхности труб предложено размещать на этой поверхности плоскую проволочную спираль, которая турбулизирует омывающий поток. Положение спирали на поверхности трубы фиксируется одним из следующих способов: 1) за счет эластичности спирали, которая обладает пружинящими свойствами; 2) пропаиванием; 3) применением спец. обмазки; 4) металлизацией цинком. Выполнена серия опытов, имевших целью определить коэфф. теплоотдачи α при поперечном и продольном обтекании единичной трубы с проволочной спиралью, а также при поперечном обтекании пучка труб. Параллельно определялись α для гладких труб. Для труб со спиралями α значительно выше (на 30—60%), чем для гладких труб. Приведены эмпирич. ур-ния, позволяющие вычислить α для исследованных труб. Ю. П.

63924. Новое в производстве рекуператоров. А у э р (Die neuere Entwicklung auf dem Gebiet des Rekuperatorbaues. A u e r J o h a n n), Neue Technik und Wirtsch., 1955, **9**, № 7/8, 200—204 (нем.)

Чугунные рекуператоры (Р) выполняются в виде пластинчатых или составных элементных аппаратов с игольчатыми или гладкими поверхностями и применяются при нагревании воздуха до 500° газами с т-рой $\leqslant$1100°. Стальные Р могут работать при т-ре отходящих газов до 1400°, нагревая воздух до 700°, и имеют более длительный срок службы (10 лет и выше при малых кол-вах SO_2 в продуктах сгорания). Стальные Р изготовляются трех типов; пластинчатые (из наборных толстостенных литых пластин с игольчатой или ребристой поверхностью для т-р отходящих газов до 1100°), трубчатые и секционные элементные для т-р до 1400°. Описывается конструкция нового типа секционного элементного стального Р, обеспечивающая удобную замену отдельных секций. Приводятся примеры установки этого типа Р в печах, работающих на мазуте и газе, и в дымоходах котлов. Э. Н.

63925. Влияние пыли в рекуператорах. В е л л е н с и к (Le problème des poussières dans la construction des récupérateurs. W e l l e n s i e k G.), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 366, 21—24 (франц.)

Рассмотрены вопросы влияния пыли, содержащейся в потоке воздуха или газа, на производительность рекуператоров и возможности уменьшения этого влияния. В рекуператорах с теплопередачей через радиацию, где газ нагрет до 1050—1250°, частицы пыли слипаются друг с другом и не оседают на стенки аппаратов; при т-рах газа 600—700° сухая пыль легко отлагается на поверхности стенок; при толщине слоя 3 *мм* коэфф. теплопередачи уменьшается на 28,6%. С. Я.

30*

63926. Теплообмен движущейся ленты с окружающей средой, имеющей различные температурные зоны. Ниссан (Heat transfer between a moving sheet and an atmosphere kept at a different temperature into which it enters. Nissan Alfred H.), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47,** № 1, T48—T51 (англ.)

Рассматривается распределение т-ры по толщине ленты, движущейся через различные температурные воздушные зоны, как это имеет место в текстильном и бумажном произ-ве, при изготовлении пластиков. Решение дано для широкой ленты из материала с малой температуропроводностью при заданных граничных условиях: т-ра окружающей среды, величина коэфф. теплоотдачи между лентой и воздухом. Э. Н.

63927. К выбору холодильного агента. Вейнберг Б., Холодильн. техника, 1956, № 1, 63—66

Малое значение отношения давлений конденсации и кипения хладоагента положительно сказывается на характеристиках холодильной машины, так как позволяет в ряде случаев избежать двухступенчатого сжатия или уменьшить число ступеней сжатия. По мере увеличения числа ступеней сжатия в современных полностью или частично автоматизированных холодильных машинах резко усложняется схема, увеличивается число вспомогательных аппаратов и усложняются автоматизация, пуск машины, маслоснабжение, регулирование жидкого хладоагента и пр. На основании термодинамич. анализа свойств различных хладоагентов сделаны следующие выводы: 1) хладоагенты с низкими значениями крит. т-ры характеризуются низкими значениями отношения давлений конденсации и кипения при заданных т-рах; 2) целесообразно выбирать хладоагенты с низкими значениями критич. давления; 3) в низкотемпературных каскадных холодильных машинах нужно выбирать такие хладоагенты, чтобы давление в конденсаторе нижней ветви было достаточно высоким: это позволяет перекрыть нижней ветвью наибольший интвервал т-р насыщения. Ю. П.

63928. Определение температуры кипения хладоагентов. Деккер, Смит, Туриссини (Determination of boiling point and boiling range of refrigerants. Decker W. H., Smith L. B., Turissini A. D.), Refrig. Engng, 1956, **64,** № 3, 36—40, 100, 102 (англ.)

Рассмотрены различные методы определения т-ры кипения (ТК) хладоагентов и предложен новый прибор для определения ТК, снабженный вакуумной рубашкой и прецизионным термометром с термистором. Прибор позволяет получать точные, воспроизводимые данные и не требует введения эмпирич. поправок на перегрев жидкости. Вычислены и приведены в таблицах поправки, учитывающие влияния изменения барометрич. давления от 740 до 770 *мм* рт. ст. и т-ры барометра от 20° до 34° при определении ТК дихлордифторметана (F-12), трихлормонофторметана (F-11) и монохлордифторметана (F-22). А. Р.

63929. О применении бустер-компрессора в холодильных установках. Паркхерст (Practical refrigerating engineer. National association practical refrigerating engineers. Oscar Putts impresses a customer. Parkhurst Donald A.), Industr. Refrig., 1956, **130,** № 3, 30—33, 52 (англ.)

Рассмотрено применение ротационного бустер-компрессора в различных схемах холодильных установок. Показано, что применение бустер-компрессора позволяет значительно снизить энергетич. затраты на единицу произведенного холода. Ю. П.

63930. Развитие способа ускоренного намораживания льда за последние пять лет. Вильбушевич (Five years progress in rapid ice freezing. Wilbushewich Eugen), Industr. Refrig., 1955, **129,** № 5, 47—49, 60 (англ.)

Приготовление льда путем намораживания ледяного блока непосредственно на трубках, где испаряется хладоагент, экономит производственную площадь почти в 6 раз и затрату электроэнергии на 25%, по сравнению с образованием льда в формах, погружаемых в соляной р-р. Возможно изготовление льда непосредственно из морской воды. Приводятся описание и фотографии установок для ускоренного образования льда и расположение трубок в форме. Э. Н.

63931. О критериальной формуле для обобщения опытных данных по прекращению пузырькового кипения в большом объеме жидкости. Боришанский В. М., Ж. техн. физики, 1956, **26,** № 2, 452—456

Из рассмотрения ур-ний гидродинамики, граничных условий и ур-ний материального и теплового балансов на границе раздела фаз получена система критериев, характеризующих явление кризиса пузырькового кипения в большом объеме жидкости: $K = q_{\text{кр}} \cdot r^{-1} (\gamma'')^{-0,5} \cdot [g^2 \cdot \sigma (\gamma - \gamma'')]^{-0,25}$ и $N = \gamma \cdot \sigma^{1,5} \cdot g^{-1} \mu^{-2} \cdot (\gamma - \gamma'')^{-0,5}$. В результате обработки известных в литературе наиболее достоверных опытных данных по кризису пузырькового кипения найдена расчетная ф-ла для определения критич. нагрузки $q_{\text{кр}}$: $K = 0,13 + 4N^{-0,4}$. Постоянный член бинома отвечает случаю весьма турбулизированной жидкости, когда влиянием вязкости можно пренебречь и K становится автомодельным относительно N. Второй член представляет поправку на вязкость жидкости; при $N > 2 \cdot 10^6$ эта поправка лежит в пределах 10% к постоянному члену. Рассмотрена также совокупность ур-ний, описывающих кризис кипения с учетом всех деталей явления, и составлена общая система критериев подобия; однако анализ этой системы в целом не может быть проделан из-за отсутствия достаточного кол-ва опытных данных. В приведенных выражениях r, σ, γ и μ — скрытая теплота испарения, поверхностное натяжение, плотность и вязкость жидкости, γ'' — плотность пара и $g = 9,81$ *м/сек²*. А. Р.

63932. Выпаривание. Коулсон (Evaporation. Coulson J. M.), Chem. and Process Engng, 1956, **37,** № 3, 81—85 (англ.)

Рассмотрены новейшие достижения в области выпарки, особенно в солеваренном произ-ве и на сахарных з-дах. Приведены схемы установок и конструкции выпарных аппаратов с мешалками и эффективным испарением, а также с испарением в тонкой пленке. Указаны результаты работ по определению коэфф. теплоотдачи и температурных напоров в эффективных выпарных аппаратах. Библ. 10 назв. А. Р.

63933. Дистилляция при глубоком вакууме. Хикман (High vacuum distillation. Hickman Kenneth), Industr. and Engng Chem., 1956, **48,** № 3, Part II, 496—499 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 66 назв. Б. Л

63934. Номограмма, упрощающая построение кривой равновесия для жидкости и пара. Бухсбаум (Plot vapor — liquid aquilibrium diagrams faster. Buchsbaum Norbert N.), Chem. Engng, 1956, **63,** № 2, 168—170 (англ.)

Для бинарных смесей, следующих законам Рауля и Дальтона, построена номограмма, позволяющая при известной относительной летучести α определять состав пара, равновесного жидкости заданного состава, или наоборот. Номограммой можно пользоваться и в том случае, когда α меняется в зависимости от состава смеси. Значения α лежат в пределах 1—10. Ю. П.

63935. Расчет параметров ректификационной колонки. Пешков В. П., Ж. техн. физики, 1956, **26,** № 3, 664—669

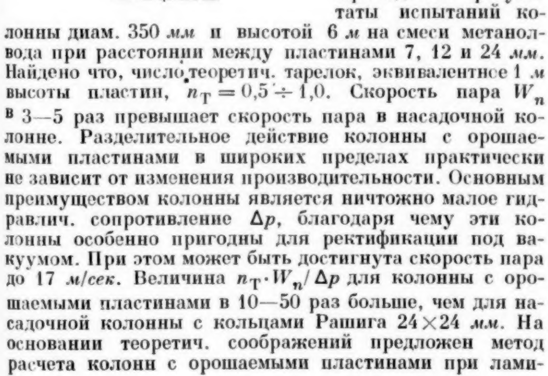
Для оценки эффективности колонны с орошаемыми стенками при любых значениях коэфф. разделения α предлага-

ется ур-ние: $X/(1-X)^{1/\alpha} = X_0 e^{\beta z}/(1-X_0)^{1/\alpha}$, где X_0 — мол. конц-ия в-ва в жидкой фазе наверху колонны; X — мол; конц-ия в-ва в жидкой фазе в точке с координатой z; z — координата, отсчитываемая по оси трубы сверху вниз. Для ламинарного режима: $1/\beta = -\alpha(1-\gamma) \times \times v_0 a\,[a/(D_y k_y) + (\delta n_y/(\alpha D_x k_x n_x)]\{4[\alpha(1-\gamma)-1]\}^{-1}$. Для турбулентного режима: $1/\beta = 12\alpha(1-\gamma)\,a\,[a v_0/D_y]^{0,2} \times \times [\alpha(1-\gamma)-1]^{-1}$, где γ — доля пара, отбираемого вверху колонны; v_0 — средняя скорость пара; a — радиус колонны; δ — толщина пленки жидкости; D_y, D_x — коэфф. диффузии в паровой и жидкой фазе; k_y, k_x — частные коэфф. массопередачи; n_y, n_x — мол. плотности паровой и жидкой фазы. Удерживающая способность колонны по рассматриваемому в-ву находится по ур-нию: $q = p\,\{(\alpha-1)(X_i - X_0)/\alpha + \ln[(1-X_0)/(1-X_i)]/\alpha\}/(\beta l)$, где q — кол-во молей рассматриваемого в-ва в колонне, p — общее кол-во молей смеси в колонне; X_i — конц-ия внизу колонны; l — длина колонны. Время, необходимое для достижения установившегося режима, определяется выражением: $\tau_0 = 4\alpha p/[(\alpha-1)w]$, где w — скорость потока пара или жидкости (молей/сек). Для случая разделения изотопов гелия He^3 и He^4 с $\alpha = 3$ величина τ_0 получалась равная нескольким секундам. К. С.

63936. Колонна с орошаемыми пластинами для противоточного массообмена. А д о л ь ф и, Ф л е й ш е р (Die Rieselblechkolonne als technische Verwirklichung des Gegenstromaustausches. A d o l p h i G ü n t h e r, F l e i s c h e r R u d i), Chem. Technik, 1955, **7**, № 11, 638—647 (нем.)

Приводится описание и результаты испытаний колонны с орошаемыми пластинами. Внутри цилиндрич. колонны вертикально установлены пакеты пластин 7 с загнутыми верхними кромками *1*. Пластины находятся на равных расстояниях друг от друга. Орошающая жидкость подается через штуцер *3* и равномерно распределяется по поверхности пластин при помощи перфорированной плиты *4*. Пар отводится через отверстия *5* и штуцера *6*. Унесенная паром жидкость отводится через штуцер *2*. Приводятся результаты испытаний ко-




лонны диам. 350 *мм* и высотой 6 *м* на смеси метанол-вода при расстоянии между пластинами 7, 12 и 24 *мм*. Найдено что, число теоретич. тарелок, эквивалентное 1 *м* высоты пластин, $n_T = 0,5 \div 1,0$. Скорость пара W_n в 3—5 раз превышает скорость пара в насадочной колонне. Разделительное действие колонны с орошаемыми пластинами в широких пределах практически не зависит от изменения производительности. Основным преимуществом колонны является ничтожно малое гидравлич. сопротивление Δp, благодаря чему эти колонны особенно пригодны для ректификации под вакуумом. При этом может быть достигнута скорость пара до 17 *м/сек*. Величина $n_T \cdot W_n/\Delta p$ для колонны с орошаемыми пластинами в 10—50 раз больше, чем для насадочной колонны с кольцами Рашига 24×24 *мм*. На основании теоретич. соображений предложен метод расчета колонн с орошаемыми пластинами при ламинарном и турбулентном режимах, который сопоставлен с результатами опытов. Большое разделительное действие при ламинарном режиме, предсказываемое теорией, не было подтверждено экспериментами. При Re = 5000 ÷ 6000 опытные значения n_T согласуются с вычисленными для ламинарного режима. При дальнейшем увеличении скорости пара опытные значения n_T при расстоянии между пластинами 24 *мм* составляют 60% от рассчитанных для турбулентного режима. Уменьшение расстояния между пластинками с 24 до 12 *мм* вызывает увеличение разделительного действия. В. К.

63937. Оптимальная конструкция колпачковой тарелки. Часть I. Гидродинамика тарелок. Б о л с (Optimum bubble-cap tray design. Part I. Tray dynamics. B o l l e s W i l l i a m L.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 2, 65—80 (англ.)

По сравнению со многими новыми эффективными конструкциями контактных устройств колпачковые тарелки имеют следующие преимущества: 1) более высокий к. п. д.; 2) сохранение относительно высокого к. п. д. в широком диапазоне нагрузок; 3) возможность работы с сильно отличающимися значениями отношения потоков жидкости и пара; 4) незасоряемость при работе с загрязненными жидкостями. Реализация достоинств колпачковых тарелок возможна при рациональной их конструкции, которая основывается на расчетном определении основных размеров отдельных элементов тарелки. Предложена методика расчета гидродинамич. характеристик тарелки, позволяющая определить: величину прорезей в колпачке, подпор жидкости на сливе, разность уровней жидкости на тарелке, высоту слоя жидкости над прорезями колпачка, сопротивление тарелки паровому потоку, распределение пара, уровень жидкости в переливном стакане, время пребывания жидкости в переливном стакане, унос жидкости, к. п. д. тарелки. Ю. П.

63938. Расчет процесса абсорбции газа. Э л л и с (Gas absorption calculations. E l l i s S. R. M.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 2, 127—131 (англ.)

Предложен графич. способ определения числа теоретич. ступеней n, необходимых для осуществления процесса абсорбции газа р-рителем; способ основывается на ур-ниях материального баланса. Для вычисления n строится диаграмма, по оси абсцисс которой наносятся конц-ии компонента в жидкости, а вдоль линии, параллельной оси абсцисс и отстоящей от нее на произвольном расстоянии, наносятся конц-ии компонента в газе. Соединяя прямыми точки, характеризующие поступающий газ и выходящий р-ритель, а также поступающий р-ритель и выходящий газ, и продолжая эти прямые до взаимного пересечения, находят полюс, который используется для дальнейшего построения таким же способом, как в диаграмме энтальпия — конц-ия при расчете ректификации (Ponchon M.; Techn. mod., 1921, **13**, 20). Особое значение предложенный метод имеет для расчета абсорбции многокомпонентных углеводородных смесей, все компоненты которых в той или иной мере поглощаются р-рителем, так как он дает возможность упростить и модифицировать решение, предложенное Шервудом (Sherwood T. K.; Absorption and Extraction, McGraw Hill). Ю. П.

63939. Перенос вещества в колонне со смоченными стенками. Абсорбция углекислоты водой. К а м е и, О н с и, И и д з и м а, И т о и, К а м а д а (濡壁塔の液膜内の物質移動現象．水による炭酸ガスの吸收．亀井三郎，大石純，飯島宏，糸井光夫，浦田昌和），化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 2, 65—70 (япон.; рез. англ.)

Исследована абсорбция чистой CO_2 водой в колонне со смоченными стенками внутренним диам. 47,6 *мм* и высотой 2,5 *м*. При отсутствии газового потока получены следующие результаты. 1. На основании зависимости H_L/l от Re_L (где H_L — высота единицы переноса *см*; l — длина рабочей части колонны, *см*; Re_L — критерий Рейнольдса для стекающей пленки жидкости), представленной графически, установлено существование четырех различных режимов массообмена (A, B, C, D), зависящих от значения Re_L. 2. Значение Re_L в точке перехода от режима A к B совпадает со значением Re_{Lc}, соответствующим переходу от ламинарного к псевдоламинарному течению пленки. В точке перехода от C к D значение $Re_L \approx 2000$. Режимы B и C соответствуют псевдоламинарному течению пленки, а D — развитому турбулентному. 3. Теоретич. кривые построены в предположении, что механизм переноса в-ва обусловлен молекулярной диффузией в ламинарно текущей пленке. Отклонения опытных данных объясняются влиянием турбулентности. 4. Фактич. значения коэфф. вихревой диффузии (D'_L *см²/сек*) в несколько раз превышают значения коэфф. молекулярной диффузии (D_L *см²/сек*): при $Re_L \approx 200 \ldots D'_L = (1,2 \div 3,5)\, D_L$, при $Re_L \approx 1000 \ldots D'_L = (3 \div 11)\, D_L$. 5. В области развитой турбулентности (режим D) скорость абсорбции выражается эмпирич. ур-нием: $(H_L/l) = 14\, Re_L^{0,3} [\mu_L^2/(g \cdot \rho_L^2 \cdot l^3)]^{0,25} [\mu_L/(\rho_L \cdot D_L)]^{0,553}$, где μ_L — вязкость жидкости, *пуазы*; ρ_L — уд. вес жидкости, *г/см³*. При противоточном движении газа и жидкости значение должно быть выше, чем при отсутствии газового потока, если предполагать, что пленка жидкости течет ламинарно. В действительности отмечено уменьшение H_L в области $Re_L = 100 \div 700$ и возрастание в области $Re_L = 4000 \div 8000$; при $Re_L = 1000 \div 1500$ значения H_L не отличаются от полученных при отсутствии газового потока. Дано объяснение этому явлению.

Ю. П.

63940. Адиабатическое увлажнение в колонне с ситчатыми тарелками. Камеи, Такамацу, Накадзаки (多孔板塔による斷熱增濕○ガス境膜抵抗の考察. 龜井三郎, 高松武一郎, 中崎一三郎), 化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 2, 71—75 (япон.; рез. англ.)

Исследована работа ситчатых тарелок в адиабатич. колонне для увлажнения воздуха, где сопротивление переносу сосредоточено со стороны газа Полученные опытные данные сопоставлены с результатами Герстера и Кольбёрна (Gerster, Colburn A. P., Chem. Engng Progr., 1949, 45, 716). Сделаны следующие выводы: 1) при постоянной плотности оршения L *кг/м·час* значение к. п. д. Мерфи E_M достигает максимума при такой скорости газа, которой соответствует наибольшая высота слоя пены; 2) значение E_M возрастает по мере увеличения L при постоянной скорости газа; 3) в обычных рабочих условиях диаметр отверстий тарелки и шаг между ними не влияют на E_M; 4) при сопротивлении переносу, сосредоточенном только со стороны газа, справедливы соотношения: $E_M = 1-(e)^{-h/L_v}$, где $L_v = 0,95.\ L^{0,25}$, h — высота слоя пены, *см*; e — основание натуральных логарифмов.

Ю. П.

63941. Поглощение двуокиси серы из дымовых газов в абсорбере барботажного типа. Чертков Б. А., Аристов Г. Е., Пуклина Д. Л., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 19—25

Изучен процесс барботажной абсорбции SO_2 из дымовых газов аммиачным сульфит-бисульфитным р-ром в барботере с ситчатыми тарелками. Барботер выполнен в виде колонны диам. 220 *мм* с перфорированными алюминиевыми тарелками, расположенными на расстоянии 400 *мм* друг от друга. Опыты проводились с 4 и 6 тарелками при диаметре отверстий 4 и 5 *мм*; фактич. свободная площадь отверстий составляла 17,2 и 22,2% полного сечения колонны. Нижняя решетка имела отверстия диам. 3,9 *мм*; свободная площадь 15,2%. Скорость газа, отнесенная к полному сечению колонны, составляла 1,4—2,4 *м/сек*; скорость газа в отверстиях тарелок 8—14 *м/сек*; плотность орошения 1,3—3,1 *м³/м² час*. Установлено: 1) При наличии 6 тарелок, общем сопротивлении барботера 150—200 *мм* вод. ст. и т-ре 30—33° можно на 90% очистить дымовые газы от SO_2 с одновременным насыщением поглотительного р-ра; 2) возникновение пенного режима на тарелках зависит от скорости газа в отверстиях тарелок $w_{отв}$, скорости газа в полном сечении абсорбера $w_{барб}$ и от их соотношения $w_{отв}/w_{барб} = 5 \div 6$ для условий опытов; 3) зависимость коэфф. скорости абсорбции SO_2 от т-ры определяется эмпирич. ур-нием: $K = A \cdot t^{-0,5}$, где A — константа; 4) значение K возрастает прямо пропорционально возрастанию сопротивления слоя р-ра на тарелках и снижается с уменьшением хим. емкости поступающего на тарелку р-ра; 5) значение K, отнесенное к единице объема барботера, в 10—20 раз превышает K для насадочного абсорбера; 6) барботажный процесс почти не увеличивает поглощения O_2, и степень окисления р-ра в несколько раз меньше, чем в абсорбере с насадкой.

Ю. П.

63942. Оптимальное флегмовое число при фракционной экстракции жидкостей. Шейбел (Optimum reflux ratio for fractional liquid extraction. Scheibel Edward G.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2290—2293 (англ.)

Рассмотрен вопрос о выборе оптимальных флегмовых чисел (ФЧ) в экстракционных колоннах, работающих с двумя р-рителями: тяжелым (ТР) и легким (ЛР). Принимается, что стоимость экстракционной колонны пропорциональна ее объему, определяющемуся величиной ФЧ в верхней (r_p) и нижней (r_b) частях колонны. Для случая идеальных и симметричных систем, т. е. когда коэфф. распределения не является функцией конц-ии, а число ступеней разделения выше и ниже точки питания одинаково, выведены ур-ния: $r_p = [\sqrt{\beta}/(\sqrt{\beta}-1)] \times [(R_1R'_2+1)/(R_1+1)(R'_2+1)] \times [(F/P)-1]$, $r_в = [\sqrt{\beta}/(\sqrt{\beta}-1)] \times [(R_1R'_2+1)/(R_1+1)/(R^1_2+1)] \times [(F/B-1]$, где $\beta = D_1/D_2$ — относительное распределение; D — коэфф. распределения, выраженный отношением конц-ии в ЛР и ТР; R — отношение кол-ва растворенного компонента в потоке ЛР к кол-ву этого же компонента в потоке ТР; $R' = 1/R$; F — общее кол-во питающей смеси; P — кол-во продукта в ЛР, покидающем колонну; B — то же, но в ТР. Индексы 1 и 2 относятся соответственно к компонентам, которые лучше или хуже растворяются в ЛР. С учетом стоимости регенерации р-рителей значения наиболее экономичных ФЧ будут ниже, чем подсчитанные по выведенным ур-ниям. Последние можно с достаточной степенью точности применять к несимметричным системам, а также и к неидеальным системам при условии, что известна величина β в точке питания. В рассмотренных примерах идеальной и неидеальной систем объем колонны при работе с оптимальными ФЧ сократился соответственно на 12 и 5% по сравнению с режимом работы без дефлегмирования.

В. О.

63943. Концевой эффект при экстракции в системе азотнокислый уранил — диэтиловый эфир — вода. I. Сплошная фаза водная. II. Сплошная фаза эфир-

ная. Перес-Луинья, Гутьеррес-Хедра, Риус-Миро (El efecto final de la extraccion en el sistema nitrato de uranilo-eter dietilico-agua. I. Fase continua acuosa. II. Fase continua etérea. Pérez Luiña A., Gutiérrez Jodra L., Ríus Miró A.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 7-8, 487—504 (исп.; рез. англ.)

I. В струйной колонне диам. 4,7 *см*, высотой 102 *см* исследовалось распределение по высоте конц-ий сплошной фазы при экстракции в системе азотнокислый уранил — диэтиловый эфир — вода. Сплошной фазой являлась водн., дисперсной — эфирная. Варьировались расходы обеих фаз. В опытах наблюдался значительный разделительный эффект на входе сплошной фазы. Концевой эффект наблюдался также в некоторых случаях на входе дисперсной фазы. Предположено, что концевой эффект в сплошной фазе обусловлен ее турбулизацией за счет движения дисперсной фазы. Концевой эффект в дисперсной фазе зависит от скорости движения обеих фаз и имеет место только при больших скоростях сплошной фазы и малых скоростях — дисперсной фаз.

II. В струйной колонне диам. 4,7 *см*, высотой 102 *см* исследовалась экстракция водой азотокислого уранила из его р-ров в диэтиловом эфире. Расстояние между точками ввода фаз составляло 77 *см*. При разных скоростях обеих фаз определялось изменение конц-ий сплошной фазы по высоте колонны. Наблюдалось резкое изменение конц-ии на входе сплошной фазы. Величина этого изменения зависит от скорости движения обеих фаз. Концевой эффект на входе дисперсной фазы не был обнаружен. В. К.

63944. Отделение муравьиной и серной кислот методом экстракции. Уайтхед, Джинкоплис (Separation of formic and sulfuric acids by extraction. Whitehead Kenneth E., Geankoplis Christie J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2114—2122 (англ.)

Изучены коэфф. распределения K для HCOOH и H_2SO_4 между водн. фазой и органич. р-рителями, не смешивающимися с H_2O, а также влияние H_2SO_4 на коэфф. распределения K_f для HCOOH в 2-фазной 4-компонентной системе. Опыты проводились при 25° (некоторая часть опытов выполнена при других т-рах для выявления влияния т-ры) и заключались в перемешивании водн. р-ров HCOOH и H_2SO_4 с органич. р-рителями, раздельном отборе водн. и органич. фаз и анализе их на содержание к-ты титрованием; при наличии обеих к-т производилось определение суммарного содержания к-т, а затем осаждением $BaSO_4$ определялось содержание H_2SO_4. Из исследованных 52 органич. р-рителей (галоидопроизводных, спиртов, углеводородов, кетонов ,эфиров) наиболее приемлемым оказался метилизобутилкетон (I), который и применялся в 4-компонентных смесях. Было установлено, что все органич. р-рители лучше извлекают из водн. р-ров HCOOH, чем H_2SO_4. Для 3-компонентных систем HCOOH — H_2O — I и H_2SO_4— H_2O — I значение K возрастает с увеличением конц-ии к-т в водн. р-рах; влияние т-ры оказалось различным: для H_2SO_4 значение K растет с увеличением т-ры, а для HCOOH — наоборот. В 4-компонентной системе HCOOH — H_2O— I— H_2SO_4 увеличение кон-ции H_2SO_4 приводит к возрастанию K_f, которое в выполненных опытах достигало 30%. В то же время с повышением конц-ии HCOOH заметно растет K для H_2SO_4, особенно в области высоких конц-ий HCOOH. Опытные данные хорошо согласуются с ур-нием Сеченова (Setschenow J., Z. phys. Chem. 1889, 4, 117), а также с ур-нием Бэтлера (Butler J. A. V., J. Phys. Chem., 1929, **33**, 1015). Библ. 24 назв. Ю. П.

63945. Характеристика пульсационной струйной колонны. Биллербек, Фаркуар III, Рид, Бриси, Гофман (Performance of a pulsed spray column. Billerbeck C. J., Farquhar III Jack, Reid R. C., Bresee J. C., Hoffman A. S.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 183—187 (англ.)

Исследовано влияние частоты пульсаций и производительности на работу простой пульсационной струйной колонны для экстракции в жидкой фазе. Колонна выполнена из боросиликатного стекла и имеет внутренний диам. 38 *мм* и высоту 1,8 *м*; к нижней ее части присоединен сильфон с наружным диам. 62 *мм* с 18 гофрами, который приводится в возвратно-поступательное движение с помощью кулачкового механизма. Это устройство обеспечивает синусоидальные пульсации с амплитудой ~11 *мм*, частота которых может изменяться от 0 до 500 циклов в минуту. Опыты проводились с системой H_2O — CH_3COOH — метилизобутилкетон, причем во всех опытах органич. фаза являлась дисперсной. Экстракция производилась при отсутствии пульсаций, а также при частотах 200, 300, 400 и 500 циклов в минуту; в каждом опыте расход водн. фазы трижды менялся, а расход органич. фазы поддерживался постоянным. Т-ра ~35°. Результаты выражены в виде значений высоты единицы переноса для водн. (HTU_{OA}) и органич. (HTU_{OO}) фаз. Установлено, что влияние пульсаций, частота которых ⩽200 в мин., на значения HTU незначительно; при бо́льших частотах влияние это существенно. Визуальными наблюдениями установлено: 1. С увеличением частоты пульсаций уменьшается размер капель органич. фазы при постоянном расходе водн. фазы. При больших расходах водн. фазы и частоте 400 циклов в минуту отмечается коалесценция капель дисперсной фазы (затопление колонны). 2. Под распределителем водн. фазы в опытах с пульсацией возникает область эмульгирования, в которой не удается различить сплошную и дисперсную фазы. Высота этой области ограничена. В опытах без пульсаций такой области не возникает. 3. В опытах без пульсации размер капель дисперсной фазы уменьшается с увеличением расхода водн. фазы. 4. Капли дисперсной фазы в опытах без пульсации имеют форму эллипсоида, короткая ось которого параллельна оси колонны. С увеличением частоты пульсаций форма капель приближается к сферич. При постоянных потоках фаз значения HTU уменьшаются с возрастанием частоты пульсаций. При постоянной частоте пульсаций влияние изменения расхода фаз на HTU_{OO} и HTU_{OA} оказывается различным: с увеличением расхода водн. фазы величина HTU_{OO} уменьшается, а HTU_{AO} увеличивается; это явление отмечено при всех частотах. Опытные данные представлены в таблицах и графиках. Ю. П.

63946. Устройство экстракторов типа смеситель-отстойник. Дейвис, Хикс, Вермёлен (Mixer-settler extraction equipment. Davis Milton W., Hicks Thomas E., Vermeulen Theodore), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 4, 188—197 (англ.)

Приводятся описание и схемы 12 многоступенчатых противоточных и прямоточных экстракторов типа смеситель-отстойник. К. С.

63947. Установление распределения влаги в типичном капиллярно-пористом теле в процессе сушки. Венедиктов (Визначення розподілу вологи в типовому капілярно-пористому тілі в процесі сушіння. Венедіктов М. В.), Наук. зап. Станіславськ. держ. пед. ін-та, фіз.-матем. сер., 1955, вип. 1, 3—12 (укр.)

Приведено описание разработанной автором методики установления распределения влажности (В) в капиллярно-пористом теле в процессе сушки без разрезания исследуемого образца на отдельные слои. По величине диэлектрич. проницаемости, измеряемой методом резонанса напряжений по схеме Александрова (приведена), определяется В. Исследуемый объект — фракция кварцевого песка 0,6—0,8 *мм*, отмытая от электролитов, с начальной В $\sim$ 20%. Распределение В в процессе сушки определяется с помощью ряда вмонтированных в исследуемый образец конденсаторов, при градуировке которых для примененного кварцевого песка была установлена криволинейная зависимость диэлектрич. проницаемости от В. Приведены кривые распределения В внутри исследуемого образца (толщиной 2,4 *см*) в различных стадиях сушки для случая равномерного распределения в нем т-ры. По величине ошибки (0,5%) разработанный метод приближается к другим способам определения В. Е. С.

63948. Исследование времени запаздывания частиц во вращающихся сушилках. Мискелл, Маршалл (A study of retention time in a rotary dryer. Miskell Ford, Marshall W. R., Jr), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 1, J35—J38 (англ.)

Экспериментально исследовано отклонение скоростей отдельных частиц от средней скорости мелкораздробленного материала в горизонтальной вращающейся сушилке. В работе применена методика меченых атомов, описаны схема и конструкция электронного счетчика радиоактивных частиц. Сушильный барабан диам. 140 *мм* и длиной 1 *м* имел по всей длине 6 внутренних радиальных перегородок высотой 2 *см*, был установлен с наклоном 0,03 и вращался со скоростью 6 об/мин. В сушилку подавался кварцевый песок со средним размером частиц 496 μ в кол-ве 0,075 — 0,77 $м^3$ песка на 1 $м^2$ поперечного сечения барабана в час, что соответствовало заполнению сечения барабана δ от 1 до 10%. Величина относительного отклонения скорости находилась как $(\tau_{85} - \tau_{50})/\tau_{50}$, где τ_{50} и τ_{85} — время от момента загрузки радиоактивного материала до моментов, когда из сушилки выходит, соответственно, 50 и 85% этого материала. Установлено, что относительное отклонение изменяется в зависимости от δ; эта зависимость отображается кривой, имеющей минимум при $\delta = 7{,}5 \div 8\%$. А. Р.

63949. Кинетика растворения твердых частиц в аппарате с мешалкой. Аксельруд Г. А., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 29, 63—80

Выведены дифференциальные ур-ния, характеризующие движение твердой частицы в аппарате с мешалкой; обработка этих ур-ний методами теории подобия приводит к установлению критериев подобия. Экспериментально установлено существование нескольких режимов работы аппарата с мешалкой: 1) пассивного, существующего при малых скоростях вращения мешалки, когда частицы твердого в-ва неподвижно лежат на дне аппарата; 2) центробежного, при котором частицы находятся в состоянии устойчивого вращения и прижимаются гидродинамич. силами к вихревой зоне, располагающейся около вертикального вала мешалки; 3) режима витания, наступающего при дальнейшем увеличении скорости вращения мешалки и характеризующегося срывом частиц твердого в-ва с круговых траекторий и движением их по всему объему аппарата. Для центробежного режима кинетика растворения отображается критериальным ур-нием вида: $kd/D \sim (\nu/D)^{1/3} \times [(\rho_1 - \rho)u_0^2 d^3/(\rho \cdot r_0 \cdot \nu^2)]^{1/4}$, где k — константа скорости растворения, d — размер частицы, D — коэфф. диффузии, ν — кинематич. вязкость, ρ_1 и ρ — плотность материала частицы и жидкости, r_0 — радиус окружности, ометаемой лопастью мешалки; знак $\sim$ указывает на существование пропорциональности между обеими частями выражения. Для режима витания: $kd/D \sim (\nu/D)^{1/3} \times [(\rho_1 - \rho) \cdot g \cdot d^3/(\rho \cdot \nu^2)]^{1/4}$. В обоих режимах частица увлекается жидкостью и движется со скоростью, мало отличающейся от скорости самой жидкости, т. е. относительные скорости (скорости обтекания) низки, что является главным недостатком аппарата с мешалкой как р-рителя. Библ. 8 назв. Ю. П.

63950. Измельчение и классификация. Уорк (Size reduction. Work Lincoln T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 556—559 (англ.)

Ежегодный обзор. Библ. 107 назв. Б. Л.

63951. Прибор для определения способности твердых тел к размолу. Леман, Хезе (Der Mahlbarkeitsprüfer, ein Gerät zur Untersuchung der Mahleigenschaften harten Stoffe. Lehmann Hans, Haese Ulrich), Tonind-Ztg, 1955, **79**, № 7-8, 91—94 (нем.)

Изложен принцип действия, дано описание конструкции и работы прибора для определения способности материала к размолу. Изложена методика измерения и обработки опытных результатов. Приведены графич. зависимости между затраченной работой и уд. поверхностью при размоле клинкера, а также между размалываемостью и уд. поверхностью при размоле барита. Н. Б.

63952. О тонине продуктов помола. Рамлер, Глёкнер (Zu den Feinheitsordnungen des Mahlgutes. Rammler Erich, Glöckner Erich), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 44, 98—108 (нем.)

Сравниваются определения понятия тонины помола по Рамлеру и Глёкнеру с определением, предложенным Кнешке. Обсуждаются результаты графич. изображения трех принципиально различных случаев тонины помола по Рамлеру на диаграмме Кнешке. Приводятся диаграммы изменения величин $\bar{d}$, $1/\bar{d}$, $1/\sigma$ и η для каждого из этих трех случаев. $\bar{d}$ — средний размер частиц, $1/\bar{d}$ — тонина помола, $1/\sigma$ — равномерность помола, η — коэфф. качества. В работе даны ф-лы для вычисления величин $1/\sigma$ и η. Н. Б.

63953. Новое в непрерывной разгрузке и загрузке. Пти (Du nouveau dans l'extraction et le dosage en continu. Petit G.), Mines, 1955, **10**, № 5, 589—590 (франц.)

Для непрерывной загрузки или разгрузки сыпучих материалов выпущен новый дозиметр, автоматически регулирующий поток по его весу. Дозиметр состоит из подвижной заслонки с сервомотором, которая устанавливается на выходе из бункера с сыпучим материалом, рычажного устройства для определения веса материала, поступившего из бункера на транспортерную резиновую ленту, и коммуникационных линий. Степень открытия заслонки автоматически регулируется по показаниям рычажного устройства, чем обеспечивается равномерная подача определенного весового кол-ва сыпучего материала из бункера (с точностью до $\pm 0{,}5\%$). Дозиметр успешно применяется для самых разнообразных сыпучих материалов — от сравнительно крупных и склонных к слипанию и до порошков с размером частиц $< 75\ \mu$. Ю. П.

63954. Транспортировка материалов. Уэссон (Materials handling. Wesson R. W.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part II, 547—551 (англ.)

Ежегодный обзор 1955 г. Библ. 44 назв. Б. Л.

63955 К. Проектирование в химической промышленности. Т. 1. Математические и физико-математические методы проектирования. Бретшнайдер

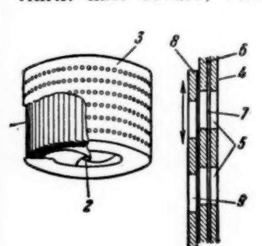
(Zagadnienia projektowania procesów przemysłu chemicznego. T. 1: Matematyczne i matematyczno-fizyczne metody projektowania. Bretsznajder Stanisław. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 387 s., il., 40 zł.) (польск.)

63956 Д. Исследование термических и физических свойств и коэффициентов теплоотдачи сульфатных щелоков. Харвин (A study of the thermal and physical properties and heat transfer coefficients of sulphate paper mill black liquor. Harvin Richard L. — Doct. diss. Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 777 (англ.)

Определены уд. теплоемкость c_p, теплопроводность k, вязкость μ и уд. вес сульфатных щелоков в зависимости от т-ры (в пределах 38—94°) и конц-ии (0—60%). Полученные данные о значениях c_p хорошо согласуются с имеющимися в литературе, но более обширны и включают т-ру в качестве параметра. Для определения k использован спец прибор, в котором устанавливалось относительное значение k (по отношению к воде) при направлении теплового потока сверху вниз через слой жидкости толщиной 8,5 *мм*. Вязкость определялась на вискозиметре типа Оствальда; в системе координат логарифм вязкости щелока — логарифм вязкости эталонной жидкости данные отображаются прямой линией. Теплоотдача исследовалась в цельнотянутой трубе внутренним диам. 13 *мм* из нержавеющей стали; длина обогреваемого участка 1830 *мм*, входной участок 450 *мм*. Т-ра стенки трубы измерялась 8 термопарами, заделанными в стенку. Опыты велись с жидкостями различной конц-ии — от чистой воды до 50% щелока. Достигнутые значения Re = 100 ÷ 80 000. Опытные данные отображаются ур-ниями: 1) для турбулентного режима: $[h/(c_p \cdot G)] \times (Pr)^{0,667} \times (\mu_s/\mu)^{0,14} = 0,027\,(Re)^{-0,2}$; 2) для ламинарного режима: $[h/(c_p \cdot G)] \times (Pr)^{0,667}\,(\mu_s/\mu)^{0,14} = 1,86(Re)^{-0,667}\,(D/L)^{0,333}$, где h — коэфф. теплоотдачи; G — весовая скорость; μ_s, μ — вязкость при т-ре стенки и средней т-ре жидкости; D — диаметр трубки; L — длина трубки. При ламинарном режиме Gr = 186 ÷ 336000; явление свободной конвекции учитывалось поправочным коэфф. $\Phi = 0,8 \times (1 + 0,010\ Gr^{0,333})$. Ю. П.

63957 Д. Исследование теплообмена при пленочной конденсации чистого медленно движущегося водяного пара внутри вертикальных труб значительной длины. Николаева Р. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Куйбышевск. индустр. ин-т, Куйбышев, 1956

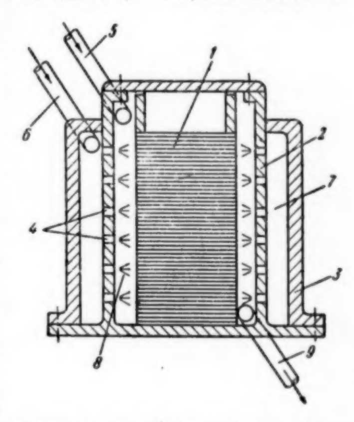
63958 П. Аппарат для создания высокочастотных колебаний в жидкостях. Неколни, Кониг (Apparatus for producing highfrequency oscillations in liquids. Nekolny K. F. R., Konig F.), Англ. пат. 698371, 14.10.53



Аппарат для создания ВЧ-колебаний в жидкостях представляет собой резервуар, в котором находятся: устройство для подачи жидкости определенными порциями, ВЧ-генератор и прибор, регулирующий форму волн, возникающих при сообщении жидкости ВЧ-импульсов. Подающее устройство представляет собой ротор *1*, состоящий из ряда пластинок и вращающийся на оси *2*. Ротор окружен устройством для генерации колебаний в виде пустотелого перфорированного цилиндра *3*. Ротор состоит из цилиндрич. распределительного устройства *4* с отверстиями *5*, через которые проходит поток жидкости, и окружен цилиндром *6*, с отверстиями *7* для ВЧ-генерации. Внешний цилиндр *8* имеет отверстия *9* для регулирования формы волн. Этот цилиндр может периодически перемещаться в вертикальной плоскости, изменяя эффективное сечение отверстий и регулируя форму волн, вызванных колебаниями в жидкости. Имеются также устройства для всасывания жидкости или подачи ее под давлением, а также устройство для направления импульсов в общий фокус (на рис. не показаны). С. К.

63959 П. Приспособление для эмульгирования или проведения других физических или химических процессов между различными веществами, при которых применяются колебания со звуковой частотой. Кунце (Vorrichtung zum Emulgieren oder zu sonstiger chemischer oder physikalischer gegenseitiger Einwirkung verschiedener Stoffe unter Anwendung von Schallwellen. Kunze Willy) [Atlas-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 931166, 1.08.55

Эмульгирующее приспособление, обеспечивающее тесный контакт двух жидкостей, с использованием колебаний звуковой и ультразвуковой частоты состоит из осциллятора *1* (с цилиндрич. поверхностью), который окружен двумя концентрически расположенными цилиндрами *2* и *3*, образующими узкие кольцевые пространства. *2* снабжен многочисленными отверстиями *4*, равномерно расположенными по всей его боковой поверхности. Исходные жидкие в-ва поступают в аппарат по тангенциально расположенным трубкам *5* и *6*. Жидкость из кольцевого пространства *7* через *4* проникает в кольцевое пространство *8*, где она смешивается с другой жидкостью, поступающей по *5*. Продукты, полученные при взаимодействии жидкостей, удаляются через отводной штуцер *9*. Н. Б.



63960 П. Центробежный обеспыливатель для газа (Dépoussiéreur à force centrifuge pour des gaz.) [Aktiebolaget Svenska Flaktfabriken.]. Франц. пат. 1099330, 2.09.55 [Génie chim., 1956, **75**, № 2, 50 (франц.)]

Аппарат состоит из спиралевидной камеры с патрубками для ввода запыленного и вывода очищ. газов. По центру камеры параллельно ее продольной оси установлены два концентрич. решетчатых цилиндра с лопатками между ними, которые сообщают запыленному газу вращательное движение. Оттесненная центробежной силой к периферии пыль отводится с некоторым кол-вом газа во второй сепаратор, а очищ. от пыли газ отсасывается по центральной трубке вентилятором. Ю. С.

63961 П. Процесс и аппаратура для извлечения взвешенных в газе частиц. Бак (Apparatus and process for recovering gas borne particles. Buck Frank H.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 514994, 26.07.55

Предложен аппарат для улавливания легкоплавкого

твердого материала, взвешенного в тонкораспыленном виде в газовом потоке. Аппарат состоит из камеры с входным и выходным патрубками, в которой вертикально установлена плита большей площади, чем площадь поперечного сечения газового потока внутри камеры. Плита, о которую ударяются частицы материала, снабжена нагревательным устройством, поддерживающим ее при более высокой т-ре, чем точка плавления взвешенного в газе твердого в-ва. В аппарате предусматривается также крыльчатка для придания газовому потоку высокой горизонтальной скорости внутри камеры и перед плитой. Достигшее плиты и на ней расплавившееся в-во стекает в установленный ниже поддон с обогревом, достаточным для поддержания уловленного материала в расплавленном виде. Разгрузочный трубопровод также снабжен обогревом. Ю. С.

63962 П. Осаждение из водных суспензий (Dewatering aqueous suspensions) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 163243, 23.06.55

Процесс отстаивания рудной пульпы или минер. суспензии заключается в обработке их водорастворимыми полимерами или солями полимеров, имеющих минимум три карбоксильных группы в молекуле. Такой полимер добавляется к суспензии в кол-ве от 4,5 *г* до 4,5 *кг* на 1 *т* взвешенного твердого минер в-ва и способствует оседанию тонкодиспергированных частиц. Ю. С.

63963 П. Метод и аппарат для разделения фаз. Кларк (Phase separation process and apparatus. Clarke Edgar W.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2728457, 27.12.55

Предложен метод непрерывного разделения жидкой смеси, состоящей по крайней мере из двух несмешивающихся фаз различного уд. веса. Метод состоит в том, что смесь жидкостей подается в виде турбулентного потока в основную зону отстоя, представляющую собой широкую горизонтальную трубу. В этой трубе происходит расслоение; диаметр трубы выбирается таким, чтобы расслоенные жидкости двигались ламинарно. После того, как произойдет достаточно полное разделение потока в горизонтальной трубе на верхний и нижний слой, последняя переходит в вертикальную трубу еще большего диаметра. В этой вертикальной трубе тяжелая жидкость опускается вниз, а более легкая поднимается вверх, где она раздельно отводится через соответствующие штуцера. В. Р.

63964 П. Процесс и устройство для классификации твердых материалов в гидроциклоне. Далстром (Process and apparatus for classifying solid materials in a hydrocyclone. Dahlstrom Donald A.). [The Dorr Co.]. Канад. пат. 515212, 2.08.55

Взвесь измельченного твердого материала в жидкости подвергается действию центробежных сепарационных сил, значительно превышающих силы тяжести, в камере конич. формы — гидроциклоне (ГЦ). Суспензия вводится тангенциально и под давлением в верхнюю широкую часть ГЦ, внутри которого часть ее, содержащая более легкие частицы, выводится через верхний аксиальный патрубок ГЦ, а остальная часть с более тяжелыми частицами выходит через отверстие в обращенной вниз вершине конуса ГЦ. В промежутке между этими двумя разгрузочными патрубками в конусообразную часть ГЦ вводится тангенциально и под давлением вспомогательная жидкость с помощью четырех патрубков, расположенных в одной горизонтальной плоскости. В результате наверх уходит почти неразбавленной вся первоначальная несущая жидкость вместе с более легкими частицами материала, а вниз идет вспомогательная жидкость с более тяжелыми частицами. Ю. С.

63965 П. Метод и аппаратура для классификации и концентрации материалов. Мортон (Method and apparatus for classifying and concentrating materials. Morton Thomas R.). Канад. пат. 511337, 29.03.55

Классификатор-сгуститель для взвешенного в воде измельченного твердого в-ва, состоящего из частичек различных размеров, представляет собой комбинированный аппарат из двух последовательных цилиндрич. гидроциклонов (ГЦ), из которых второй по ходу жидкости имеет меньший диаметр. Жидкая масса подается под давлением тангенциально в первый ГЦ, образуя в нем два спиральных потока: центральный — поднимающийся и несущий более легкие частицы и периферийный — опускающийся с более тяжелыми частицами материала. Приблизительно в средней части первого ГЦ тяжелый материал выводится из него и подается тангенциально в верхнюю часть второго ГЦ, конструкция которого аналогична первому, где жидкая масса снова разделяется на поднимающуюся кверху более легкую часть и более тяжелую, которая опускается к находящемуся на дне выгрузочному патрубку. Ю. С.

63966 П. Способ получения фильтровального материала для слоистых фильтров (Filtermateriale til kantfiltre og fremgangsmåde til dets fremstilling) [Stream-Line Filters Ltd]. Дат. пат. 78963, 14.03.55

Фильтровальный материал состоит из пропитанных водоупорным составом полос или дисков бумаги, содержащей 85—90% полых волокон, напр. хлопка или рами. Полости волокон перед пропиткой заполняют летучим в-вом, напр. CH_3OH или CCl_4, не растворяющим водоупорный состав, в качестве которого применяют р-р нитроцеллюлозы в смеси этиллактата, ацетона и метилацетона. После пропитки летучее в-во удаляется из полостей волокон высушиванием. К. Г.

63967 П. Фильтрующий элемент для фильтра со слоем вспомогательного вещества. Новак (Filterelement för avlagringsfilter. Nowak W.) [Berkefeld-Filter Ges. und Celler Filterwerke G. m. b. H.]. Швед. пат. 150001, 17.05.55

Параллельные круглые стержни, расположенные по окружности с незначительным зазором между ними, образуют трубчатый элемент, внутри которого установлены опорные кольца для предупреждения прогибания стержней; по концам элемента установлены кольца, уплотняющие соединения элемента с крышкой и дном фильтра. К. Г.

63968 П. Барабанный ячейковый фильтр. Мюлиус (Anordning vid sugfilter. Mylius A.) [AB Kamyr]. Швед. пат. 150686, 5.07.55

Каналы, соединяющие ячейки барабана с центральной полой цапфой, размещены таким образом, что при вращении барабана каналы периодически оказываются ниже постоянного уровня фильтрата в цапфе и заполняются по всей своей длине фильтратом. При дальнейшем вращении барабана каналы, заполненные фильтратом, действуют по принципу насосов с жидким поршнем, перемещающимся под действием силы тяжести, и осуществляют просасывание сквозь фильтрующую перегородку новых порций фильтрата. К. Г.

63969 П. Горизонтальный дисковый фильтр. Краклауэр (Horisontal plate filter. Kracklaker Aloysiug C.). Канад. пат. 516421, 13.09.55

Фильтрующие элементы (ФЭ) фильтра расположены внутри закрытого резервуара и состоят из двух горизонтальных параллельно расположенных перфорированных дисков со сходящимися краями. ФЭ укреплены на полой трубе, сообщающейся с внутренним пространством ФЭ посредством отверстий. Края фильтрующей ткани, обтягивающей поверхности ФЭ, зажимаются между двумя кольцами, плотно прилегающими к на-

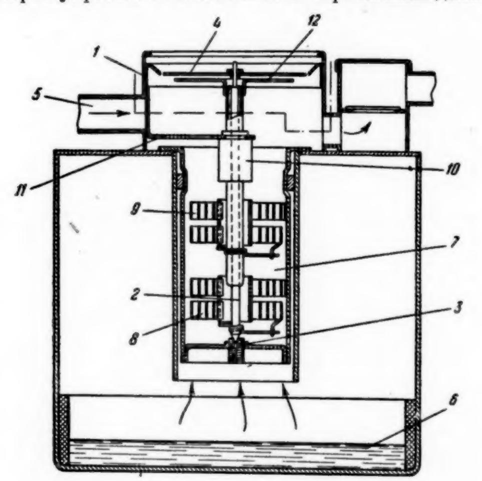
ружной кромке ФЭ. Между перфорированными дисками укладываются зигзагообразные распорные ленты, причем зигзаги ленты состоят из радиальных и концентрич. участков. В. Р.

63970 П. Магнитный фильтр. Грунель (Magnetiskt filter. Grunel F. W.) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Швед. пат. 150687, 12.07.55

Фильтр состоит из вращающегося фильтрующего барабана, расположенных внутри него магнитов и скребка, снимающего магнитные частицы с поверхности барабана; фильтр отличается тем, что магниты вращаются вместе с барабаном и их действие на магнитные частицы уменьшается вблизи скребка. К. Г.

63971 П. Устройство для регулирования потока газа или пара и одновременного измерения его температуры (Devices for regulating the flow of a gas or vapour and for indicating the temperature of the vapour, applicable to the administration of anaesthetics) [British Thermostat Co., Ltd]. Англ. пат. 701206, 23.12.53

Смеситель для газов или паров с автоматич. поддержанием заданного соотношения объемов при изменении т-ры одного из потоков состоит из цилиндрич. камеры *1*, по оси которой смонтирован вал *2*, опирающийся на подшипник *3*. На *2* насажен диск *4*, снабженный щелью. Регулируемый поток, напр. воздуха, поступает в *1* по трубе *5*, а другой компонент смеси, т-ра которого может меняться, поступает через камеру *7*. В *7* смонтированы две биметаллич. спирали *8* и *9*. Спираль *8* связана с *2* и при изменении т-ры приводит в движение *4*, который таким образом указывает изменение т-ры в *7*. Спираль *9* связана с трубкой *10*, на которой укреплены заслонка *11* и окрашенный диск *12*.



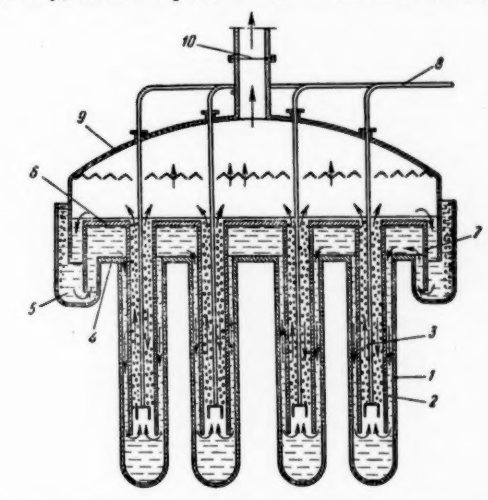
При изменении т-ры в *6* заслонка соответственно изменяет открытие отверстия *5*, а цветной глазок в щели на *4* сигнализирует о ненормальной работе смесителя. А. Р.

63972 П. Вращающаяся печь (Transmission de chaleur.) [F. L. Smidth & Co. A/S.]. Франц. пат. 1046374, 7.12.53 [Zement-Kalk-Gips. 1955, **8**, № 9, 341 (нем.)]

Приспособление для подогрева или охлаждения воздуха или газа во вращающейся печи представляет трубчатый теплообменник, разделенный вертикальными перегородками на части для придания газам зигзагообразного движения. При осуществлении подогрева отходящие дымовые газы путем теплопередачи через трубки нагревают первичный воздух. Л. П.

63973 П. Аппарат для тепловой обработки материалов (Apparatus for the heat treatment of material) [Soc. Organico]. Англ. пат. 719932, 8.12.54

Аппарат для нагревания жидкостей путем непосредственного контакта их с жидкостями, большими по уд. весу, включает ряд контактных элементов, каждый



из которых состоит из трех соосно расположенных труб *1*, *2* и *3*. Трубы *1* укреплены на общей решетке *4*, имеющей по периферии кольцевое углубление *5*. Сквозные трубы *2* укреплены на общей решетке *6*, которая имеет закраину *7*, образующую в *5* гидравлич. затвор. Трубы *3* соединены с коллектором *8*. Контактные элементы смонтированы так, что нагреваемая жидкость проходит из *8* ипо *3* и, попадая в тяжелую жидкость, образует эмульсию, которая поднимается по кольцевому пространству между *2* и *3*. В камере под колпаком *9* отделяются газообразные продукты р-ции, которые отводятся по трубе *10*. Эмульсия проходит в *5*, при этом под цилиндрич. закраиной колпака *9* отделяется нагреваемая жидкость, а тяжелая жидкость проходит в пространство между *4* и *6* и по кольцевому каналу между *1* и *2* перетекает в нижнюю часть контактных элементов, наружная поверхность которых обогревается топочными газами или другим способом. А. Р.

63974 П. Аппарат для получения рассола. Кауфман (Brine Producingand filtering apparatus. Kaufmann Dale W.) [International Salt Co., Inc.]. Канад. пат. 509710, 1.02.55

Аппарат состоит из цилиндрич. резервуара с конич. днищем, снабженным нижним штуцером с краном. Внутри аппарата имеется конич. ложное дно, на которое из бункерного устройства загружается соль. Вода поступает сверху на загруженную соль, а также в пространство между днищем и ложным дном, а рассол удаляется через нижний штуцер. В. К.

63975 П. Аппарат для получения дистиллированной воды. Сайто (再蒸溜装置. 齋藤勝太郎) Япон. пат. 1567, 9.03.55

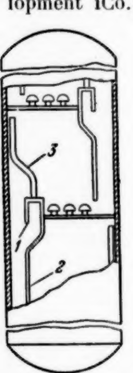
Вода, содержащая хлор, смешивается с очищаемой водой в камере с разбрызгивающим устройством. Полученная смесь поступает в нижнюю часть дистилляционного аппарата, уровень жидкости в которой поддерживается на постоянной высоте регулирующим устройством. Жидкость в дистилляционном аппарате нагревается до кипения и пары ее проходят через одну обычную колпачковую тарелку, после чего они посту-

пают в 1-й теплообменник, в котором частично конденсируются. Смесь конденсата и оставшихся паров поступает во 2-й теплообменник, где пары конденсируются полностью, после чего конденсат охлаждается в 3-м теплообменнике и уходит из него через водомер. Очищаемая вода проходит последовательно по всем теплообменникам противотоком к дистилл. воде, нагреваясь в 3-м теплообменнике до т-ры, близкой к т-ре кипения. М. Г.

63976 П. Процесс фракционирования. Деминг, Сагенкан (Fractionation process. Deming Philip H., Sagenkahn Malcolm L.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2722113, 1.11.55

Патентуется способ фракционирования многокомпонентной смеси углеводородов, которая поступает в теплообменник в парообразном состоянии; здесь она охлаждается и частично конденсируется. Конденсат подвергается ректификации с образованием парообразного дистиллата и жидкого нижнего продукта; часть нижнего продукта направляется в теплообменник, где охлаждает парообразную исходную смесь и при этом частично испаряется. Испаренная часть указанного продукта отделяется, сжимается в компрессоре и охлаждается посредством внешнего хладоагента, частично конденсируясь при этом. Несконденсировавшиеся пары используются в качестве теплоносителя в кубе ректификационной колонны. Ю. П.

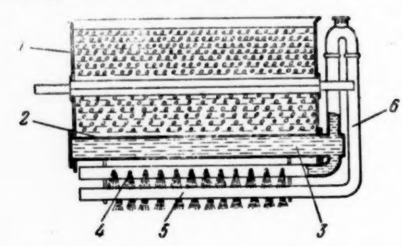
63977 П. Метод улучшения сепарации в тарельчатых колоннах. (Method and apparatus for operating a vapour liquid contacting zone) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709660, 2.06.54



В ректификационных тарельчатых колоннах из-за плохих условий сепарации паров, увлекаемых жидкостью в сливные сегменты, в последних происходит удерживание жидкости, что приводит к нарушению режима работы колонны. Для предотвращения этого явления сливные сегменты 2 в верхней части имеют усложненную конфигурацию, вследствие чего в пространстве 1 создаются лучшие условия для сепарации пара от жидкости. Пар из сливного сегмента по трубе 3 отводится в верхнюю часть межтарельчатого пространства. В. Р.

63978 П. Метод и аппаратура для экстракции в системе жидкость — твердое тело. Демпер, Хепп, Кениг (Method of and apparatus for the extraction of solid materials. Depmer Wilhelm, Hepp Karl, Koenig Philipp) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. США 2707712, 3.05.55

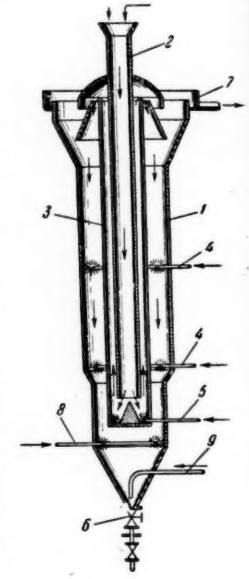
Аппарат для экстракции в-в из твердого материала (М) р-рителями представляет собой ряд размещенных друг над другом съемных камер (К) со сплошными стен-



ками *1*, открытым верхом и решетчатым дном *2*, под которым устроен сборник р-ра *3*. М заполняет К по всей высоте. Р-р из одной К поступает в нижерасположенную через перфорированные трубы *4* и *5*; *5* присоединена к *3* через колено *6*, обеспечивающее затопление М р-ром. А. Р.

63979 П. Экстракционный аппарат. Луке (Extraction apparatus. Luque José Armburu). Пат. США 2699379, 11.01.55

Запатентована конструкция экстракционного аппарата, предназначенного, в частности, для извлечения KCl из сильвинита, карналлита и других минералов. В корпусе *1* находятся две концентрич. трубы, из которых внутренняя труба *2* открыта с обеих сторон, а внешняя труба *3* снизу закрыта, что обеспечивает движение р-ра по пути, указанному стрелками. В трубах имеется нагреватель, предназначенный для компенсации тепловых потерь, возникающих в процессе растворения. При помощи труб *4* горячая жидкость вводится в пространство между стенкой корпуса и внешней трубой *3*; кроме того жидкость по трубе *5* может подаваться в пространство между внешней и внутренней трубами. Внизу аппарата имеется вентиль *6* с эжектором для удаления остатков минерала. Неочищ. минерал вместе с маточным р-ром подается через воронку внутренней трубы *2* при т-ре 100°, поднимается по внешней трубе *3* и через ее открытый верхний конец поступает в корпус аппарата. При этом извлекается 80—85% KCl, содержащегося в неочищ. минерале. В корпусе *1* образуются два слоя, из которых верхний, насыщ. KCl, отводится через сборный желоб *7* вверху аппарата. В нижнем слое находится твердый NaCl. Остаток KCl в минерале извлекается введением горячего маточного р-ра посредине и на $^1/_3$ высоты аппарата. Еще ниже осадок охлаждается путем подачи по трубе *8* холодной воды. Для облегчения вывода твердых частиц вблизи выпускного отверстия по трубе *9* в аппарат вводится жидкость под давлением. Аппарат может быть применен для разделения любых материалов, обладающих различной растворимостью. К. С.



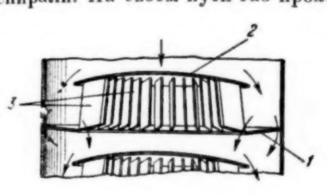
63980 П. Регулирование воздухом гравитационного сепаратора. Форсберг (Air control for gravity separator. Forsberg Arthur R.). Пат. США 2718307, 29.09.55

Гравитационный сепаратор для грохочения гранулированного материала представляет собой закрытый с боков аппарат с многочисленными, взаимно пересекающимися под прямыми углами рейками, образующими пустоты, открытые снизу для прохода воздуха. Наклонное рабочее полотно сепаратора покрыто сеткой, закрывающей сверху пустоты от попадания крупного материала. Содержащаяся в материале пыль и мелочь отдувается подаваемым снизу вверх воздухом, а от изменения скорости последнего будет зависеть величина отводимых гранул. Ю. С.

63981 П. Колонна для контактирования газа и жидкости. Шнейбл (Column apparatus.

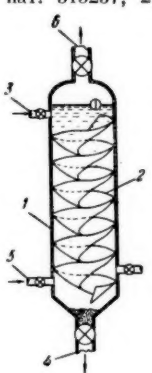
Schneible Claude B.). Канад. пат. 511345, 29.03.55

Газ вводится тангенциально в вертикальную колонну снизу, причем ему придается восходящее движение по спирали. На своем пути газ проходит ряд контактных тарелок, каждая из которых состоит из нижнего опорного диска *1*, сферич. крышки *2* и системы наклонных направляющих лопаток *3*, придающих газовому потоку нужное направление. Жидкость вводится сверху и поступает на крышку *2*, растекается по ней и стекает завесой вниз по всей окружности крышки: она встречается с газовыми потоками, выходящими из каналов между *3*, и частично диспергируется. Затем жидкость собирается на *1*, имеющем наклон к оси колонны, и стекает к центральному отверстию, через которое попадает на крышу нижележащей тарелки. По периферии *1* могут быть выполнены отверстия, через которые часть жидкости будет перетекать на нижележащую тарелку, не подвергаясь диспергированию газом. Ю. П.



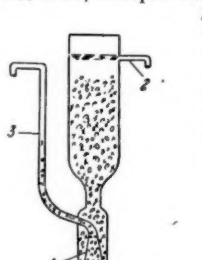
63982 П. Башня для контактирования газа и жидкости. Халлер (Gas-liquid contact tower. Haller John F.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 515257, 2.08.55

Аппарат для эффективного контактирования газообразных и жидких материалов представляет собой закрытую вертикально расположенную цилиндрич. башню *1*, внутри которой размещен геликоидальный элемент *2*, плотно касающийся внутренней поверхности *1*. Наклон поверхности *2* к оси *1* выбирается от 30 до 60°. Ширина ленты, образующей *2*, меньше радиуса *1* и поэтому по оси *1* образуется свободный канал. Жидкий материал подается в аппарат по трубе *3* и удаляется по трубе *4*, а газообразный подается по трубе *5* и удаляется по трубе *6*. А. Р.



63983 П. Аппарат для взаимодействия твердых частиц с жидкостью. Мацубара (固體と液體の接觸装置. 松原文雄) Япон. пат. 1061, 19.02.55

Твердые частицы непрерывно поступают в аппарат сверху и перемещаются вниз навстречу поднимающейся жидкости, которая подается по трубке *1*. После взаимодействия с твердыми частицами часть жидкости удаляется из аппарата по трубке *2*. Остальная часть жидкости уходит из аппарата по трубке *3* с расширением *4*, увлекая с собой твердые частицы. М. Г.



63984 П. Вакуум-сосуд. Холланд-Мертен (Vakuumgefäß. Holland-Merten Erwin Lothar). Пат. ГДР 10361, 26.08.55

Патентуется способ изготовления вакуум-сосудов большой емкости из неметаллич. материалов. Изготовленный из бетона сосуд покрывают снаружи тонкой оболочкой из воздухонепроницаемого материала (напр., винидура) и устанавливают на пластмассовый или металлич. лист с ребрами, к которому посредством спец. материала прикрепляется оболочка. Сбоку сосуда имеется царга, на которой укреплены крышка и все требующиеся трубопроводы. Такой сосуд значительно дешевле металлич., обладает большой устойчивостью против коррозии и малой теплопроводностью. Н. Б.

63985 П. Транспортирование расплавленных веществ. Беннетт (Transferring molten solids. Bennett Foster C.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 516489, 13.09.55

Обогреваемый с помощью электроэнергии трубопровод для транспортирования расплавленных в-в состоит из внутренней металлич. трубы, по которой происходит перемещение расплавленного в-ва; наружной металлич. трубы, расположенной коаксиально с внутренней и имеющей разрыв посредине, причем к каждой из образованных половин наружной трубы у места разрыва подведен электрич. ток. Во избежание соприкосновения внутренней и наружной труб кольцевое пространство между ними заполнено шарами из токонепроводящего материала. Поверхность наружной трубы по всей ее длине покрыта изоляцией. Каждый из концов трубопровода поверх изоляции покрыт металлич. обшивкой, электрически связанной с концом наружной трубы. Обшивки связаны между собой проводником, сопротивление которого меньше сопротивления внутренней трубы. Приведена электрич. схема обогрева трубопровода. В. Р.

См. также: Общ. вопр. 63311, 63528. Процессы: гидродинамич. 62035, 62220, 62245, 62557, 62559, 62560, 63295, 63612, 63613, 63724; тепловые 62321, 62565; мехнич. 62130, 62411; массопередачи 61203, 61205—61207, 61217, 61218, 61244, 62414, 62576, 62586, 62603, 62646, 62853, 62861, 62862, 62867, 62870, 63655. Реакционные аппараты 62073. Др. вопр. 63168, 63169, 63310

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

63986. Совершенствовать конструкции электроизмерительных приборов. Нестеренко А. Д., Орнатский П. П., Измерит. техника, 1956, № 2, 51—54

63987. Применение ультразвука для измерения теплотехнических параметров. Шафрановская З. М., Приборостроение, 1956, № 4, 12—14

Описывается принцип действия и указываются области применения ультразвуковых приборов (П) для бесконтактного измерения различных теплотехнич. параметров (уровня, расхода, вязкости, плотности и т-ры), что особенно важно в условиях коррозийных и взрывоопасных сред. Теплоизмерительные П в зависимости от характера используемых в них свойств ультразвука разделяются на следующие группы: 1) П, основанные на принципе отражения ультразвука; 2) П, основанные на измерении скорости распространения звука в зависимости от физ. параметров среды; 3) П, основанные на смещении звукового колебания движущейся средой. Приводится подробное описание схемы и даются основные характеристики ультразвукового расходомера, разработанного в НИИТеплоприборе, основанного на принципе изменения фазы ультразвукового колебания движущейся средой. Приведена блочная схема П. Диапазон измерения расхода составляет 7000 *л/час* при диаметре трубопровода 3,75 *см*. Лабор. испытания расходомера показали, что погрешность его не превышает ±2% от максим. значения шкалы во всем диапазоне. Расходомер может служить и для измерения плотности жидкости, текущей по трубопроводу. М. Л.

63988. Тенденции в автоматизации процессов. Галлагер, Робинсон (Trends in process automation. Gallagher Glenn G., Robinson Robert A.), Instrum. and Automat., 1956, **29**, № 2, 294—298 (англ.)

Основными направлениями в области автоматизации производственных процессов является применение приборов для определения качества сырья и продукции, счетно-решающих машин для установки режима процесса и регуляторов так, чтобы получить оптимальное с экономич. и технич. точек зрения ведение процесса и автоматич. печатание журнала. Предполагается автоматически менять настроечные данные регулятора в зависимости от условий работы. Автоматич. печатание журнала или рапорта позволяет получать ежечасные записи значений основных параметров процесса и, кроме того, дополнительную регистрацию при отклонениях от нормального режима. Анализ полученных данных и локализация места неисправности облегчаются тем, что все данные печатаются одновременно (синфазно), между тем как при ручных записях сдвиг во времени между отдельными замерами может достигать значительной величины. Сигнализация отклонений от заданного режима производится искателями. В настоящее время экономически невыгодно полностью удалять человека из произ-ва и современное автоматизированное произ-во не обязательно предусматривает автоматич. пуск. И. И.

63989. Современные пневматические регуляторы в химической промышленности. Надь (Korserü pneumatikus szabályozók a vegyiparban. Nagy Iván), Magyar techn., 1954, **9**, № 7, 390—395 (венг.)

Рассмотрены конструкции различных пневматич. и электронных регуляторов иностранных фирм с точки зрения применимости их в хим. пром-сти. Описаны схемы автоматизации полимеризатора каучука и ректификационной колонны. А. Л.

63990. Регулирование технологических процессов с предварением. Островский Г. М., Войтенко Т. В., Виробьян А. О., Приборостроение, 1956, № 3, 3—8

Дается анализ работы пневматич. и электрич. устройств, обеспечивающих регулирование с учетом скорости изменения регулируемого параметра. Разбираются различные способы получения предварения в пневматич. системах. Делается вывод, что корректирующие устройства (как пневматич., так и электрич. типа), дающие предварение, могут найти широкое применение при регулировании различных параметров во многих отраслях пром-сти. В первую очередь это относится к регулированию т-ры, поскольку тепловые процессы имеют обычно большую постоянную времени и большое запаздывание, что затрудняет их регулирование. М. Л.

63991. Автоматическое регулирование и химическая технология. Болс, Айзак (Automatic control and chemical engineering. Balls B. W., Isaac A. H.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 177—186 (англ.)

Автоматическое регулирование хим. процессов часто рассматривается как средство сокращения потребной рабочей силы. Однако основным достоинством автоматизации является улучшение качества продукции и увеличение производительности оборудования. При этом чрезвычайно важно, чтобы основная аппаратура процесса конструировалась с учетом возможности автоматизации простейшими средствами. Перед химиком-технологом стоит двойная задача: 1) выдать прибористу-проектировщику все необходимые данные для проектирования систем автоматич. регулирования; 2) принять все меры к повышению «регулируемости» процесса. Для уменьшения возмущений процессов регулирования рекомендуется стабилизировать все входные параметры процесса. Необходимо учитывать скорость возможных возмущений, так как в большинстве случаев это может играть решающую роль. Следует добиваться таких динамич. характеристик объекта, чтобы можно было применять наиболее быстродействующие регуляторы, напр., разбивая контур регулирования процесса на ряд отдельных контуров, применять каскадное регулирование. Большое значение имеет также выбор параметра регулирования с тем, чтобы он правильно отражал протекание процесса и обеспечивал наименьшую взаимосвязь между отдельными регуляторами одного объекта. Первое в особенности важно при косвенном регулировании качества продукта. Рекомендуется процесс делать непрерывным, так как периодич. или полунепрерывные процессы усложняют автоматизацию. В некоторых случаях процесс протекает так, что создаются неблагоприятные условия для автоматич. регулирования. Напр., во многих случаях р-ции в паровых фазах с неподвижным катализатором плохо поддаются регулированию, между тем как те же р-ции с подвижным катализатором значительно лучше регулируются. При применении твердых реагентов рекомендуется их употреблять в виде эмульсий или пульп. Необходимо учитывать взаимное расположение аппаратов и регуляторов с тем, чтобы уменьшить расстояния между ними. Для ускорения наладки процесса желательно предусматривать возможность спорадич. замеров (карманы для стеклянных термометров, штуцеры для манометров и т. д.). И. И.

63992. Унификация терминологии в области измерения и регулирования. Мейсон (The integration of concepts in the terminology of measurement and control. Mason H. L.), Trans. ASME, 1956, **78**, Sec. 1, № 1, 1—6 (англ.)

Отмечается необходимость стандартизовать терминологию и исключить технич. жаргон из литературы. Приводится обширная классифицированная библиография по вопросам терминологии. И. И.

63993. Испытание радиоизотопных приборов на Ленинградском гидролизном заводе. Бройдо Н. Ф., Неймарк Г. С., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 17—18

Сообщается о результатах испытаний на Ленинградском гидролизном з-де бесконтактного уровнемера системы Ленгипрошахта для определения уровня нейтрализата. В уровнемере использован изотоп Co^{60}. С уровнемером связано сигнальное устройство и электропривод, закрывающий запорный вентиль на трубопроводе, по которому поступает гидролизат в нейтрализатор. Приводится схема установки прибора. Стоимость полного комплекта не превышает 600 руб. Прибор испытывался также для определения уровня жидкой углекислоты под давлением до 75 *атм* в стальных баллонах на углекислотной станции Ленинградского з-да. На основании испытаний делается вывод, что применение подобных приборов откроет широкие перспективы в области контроля и автоматич. регулирования процессов гидролизной и сульфитно-спиртовой пром-сти. М. Л.

63994. Автоматический прибор для отсчета показаний трубки Бурдона. Тандлер, Гросман, Турин (Automatic instrument for reading Bourdon gauges. Tandler W. S., Grossman Morris, Tourin R. H.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 2, 108 (англ.)

Разработан прибор для одновременного ощупывания и регистрации перемещения 10 трубок Бурдона. В приборе двигаются 10 щупов, синхронно с которыми двигаются перья по спец. диаграммной бумаге шириной 50 *мм*. При соприкосновении щупа с концом трубки

замыкается цепь сетки тиратрона и между пером и барабаном, через бумагу, проскакивает искра, пробивающая верхний слой бумаги. В результате на бумаге появляется точка. Одновременно пробивается также и нулевая точка. Перемещение пера на 1 *мм* соответствует перемещению трубки на 0,01 *мм*. Точность отсчета достигает 0,25 *мм* или 0,5% от шкалы. И. И.

63995. **Автоматические весы для жидкостей системы Флетчера.**— (The Fletcher automatic liquid scale.—), Chem. Prod., 1956, **19**, № 1, 22—23 (англ.)

Описание жидкостных весов системы Флетчера, основанных на принципе взвешивания тары и рекомендуемых для периодич. измерений кол-в жидкости. Весы применяются для взвешивания жидкостей небольшой и средней вязкости, включая пищевые жидкости, химикалии, спирты, масла, горячую и холодную воду и т. д. Весовой способ измерения кол-ва жидкостей более точен, чем объемный, поскольку последний нуждается в учете поправок на изменения плотности, т-ры, на величину выпадающего в емкости осадка и т. д. Точность измерения весами системы Флетчера порядка 0,001—0,006%. А. Л.

63996. **Счетчик с овальными шестернями в химической промышленности. Эйхерт** (Der Ovalradzähler in der chemischen Industrie. Eichert G.), Chem.-Ingr-Technik, 1956, **28**, № 4, 245—249 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагается принцип действия и даны характеристики счетчиков с овальными шестернями для измерения кол-ва жидких сред в хим. пром-сти, особенно к-т, щелоков, сжиженных газов. Счетчики выпускаются на расходы от 6 до 600 000 *л/час* и могут работать при т-ре от —50 до +160°, вязкости жидкости от 0,11 до 10 000 *спуаз* и при давлении до 360 *кг/см²*. Погрешность измерения 0,5—1,0%. М. Л.

63997. **К вопросу о теории коленообразного расходомера. Догналек** (Příspěvek k theorii kolenového průtokoměru. Dohnalek Rudolf), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 54—61 (чеш.; рез. русс., англ.)

Уточнение метода расчета коленообразного расходомера. Р. Н.

63998. **Радиационные пирометры для измерения температур при переменном режиме. Кьон** (Les pyromètres à rayonnement pour la mesure des températures en régime transitoire. Chion René), Métaux (corros.-inds), 1956, **31**, № 365, 22—37 (франц.)

Пирометры для местных измерений т-р поверхностей при переменном режиме нагрева должны обладать высокой чувствительностью и малой инерцией, действовать путем сравнения или интерполяции и иметь регистрирующее устройство. Разработаны 2 метода. 1-й заключается в киносъемке на пленке, чувствительной к ИК-лучам, нагретой поверхности и эталона яркости, находящегося в камере. Присутствие эталона делает результаты практически независимыми от условий съемки и проявления. Во 2-м случае используется телескоп, проектирующий поверхность на высокочувствительный фотоэлемент, усиленный сигнал которого подается на катодную трубку с послесвечением. Перед каждым измерением калибрующее устройство наносит на экран трубки изотермы, уточняющие интерполяцию результатов. Т. Ш.

63999. **Пирометр с фотоэлементом «пиритрон».**— (Pyromètre à cellule photo-électrique «pyritron».—), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 223, 885, 887 (франц.)

Пирометр з-да Брион-Леру представляет псевдомонохроматич. измеритель интенсивности ИК-излучателя с фотоэлектрич. приемником, усилителем и гальванометром или потенциометром в качестве показывающего прибора. Излучение, попадающее на фотоэлемент, модулируется с помощью вращающегося диска. Катод фотоэлемента сенсибилизирован цезием на окиси серебра, анод представляет металлич. цилиндр, находящийся под напряжением 2 *в*; низкое напряжение способствует стабильности измерений. Прибор имеет четыре шкалы в диапазоне 800—2500°; более высокие т-ры могут измеряться с помощью ослабляющего светофильтра. Точность отсчета 0,7—2%. Прибор может применяться для измерения т-ры перемещающихся предметов, расплавов и т. п. Дана принципиальная схема. Л. Б.

64000. **Объективная спектропирометрическая установка СПК-1. Ковалевский В. А., Иоссельсон Г. Л., Кандыба В. В.,** Измерит. техника, 1956, № 2, 16—20

Описана оптич. схема, конструкция и принцип действия объективной спектропирометрич. установки СПК-1, созданной в Харьковском гос. ин-те мер и измерительных приборов для метрологич. работ по градуировке эталонных и образцовых мер яркостной и цветовой т-р (температурных ламп). Установка работает по модуляционному методу измерения. Проведенные исследования показали, что достижимая на установке СПК-1 точность измерения т-ры составляет 0,03° в «точке золота», что более чем в 10 раз превосходит точность эталонных оптич. пирометров. Установка позволяет повысить точность таких основных работ по оптич. пирометрии, как передача шкалы яркостных т-р, построение шкалы цветовых т-р на основании существующей шкалы яркостных т-р и исследование температурных ламп. Сообщается, что в настоящее время разрабатывается метод точного измерения отношения монохроматич. яркостей с помощью установки СПК-1, который позволит осуществить экстраполяцию Международной шкалы т-р с повышенной точностью и, в конечном итоге, построить температурную шкалу оптич. методом не от точки затвердевания золота (1063°), как это делалось до настоящего времени, а от значительно более низких т-р. Решение последнего вопроса позволило бы уточнить значения высокотемпературных реперных точек и тем самым приблизить Международную шкалу к термодинамической. М. Л.

64001. **Исследование платинородий-платиновых термопар из материалов повышенной чистоты. Энгардт Н. Н.,** Измерит. техника, 1956, № 2, 20—23

Сообщается методика изготовления новых платинородий-платиновых термопар из материалов повышенной чистоты с отношением R_{100}/R_0, близким к $1{,}392_2$—$1{,}392_4$, вместо выпускаемой ранее Pt марки «Экстра», чистота которой характеризовалась отношением R_{100}/R_0 = 1,391. Приводятся результаты исследований по выяснению степени стабильности их показаний и определению хода градуировочной кривой в области экстраполяции термо-э. д. с. Градуировка термопар из материалов повышенной чистоты производилась в шахтных печах по т-рам затвердевания металлов: Cd, Zn, Sb, эвтектики Ag = Cu, Ag = Au = Cu. Термо-э. д. с. термопар, измеренные в течение ~200 час. работы, в реперных точках имеют невоспроизводимость значений не превышающую 2—3 *μв*. Термопары, изготовленные из Pt «Экстра», обычно дают систематич. изменение величины термо-э. д. с. за 100—150 час. работы на 5—10 *μв*, что соответствует 0,5—1,0°. Отмечается целесообразность построения градуировочных характеристик для новых термопар по квадратичной ф-ле с опорными реперными точками: Cd, Sb, Cu, так как полученные отклонения эксперим. данных от расчетных в данном случае минимальны и $\leqslant 0{,}06°$ во всем температурном интервале от 300 до 1100°. Излагается методика и приводятся результаты градуировки термопар при т-рах >1100°. М. Л.

64002. Термогигрометрический метод определения влажности воздуха. Ж а д а н В. З., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1955, **6,** 167—173

Метод заключается в измерении скорости нагревания или охлаждения в исследуемом воздухе (В) резервуара с увлажненными стенками; интенсивность теплообмена между влажной стенкой и В зависит от влажности В. Прибор сконструирован так, что резервуар (Р) с рабочей жидкостью (диам. 25 *мм*, высота 75 *мм*) одновременно является шариком спец. термометра (капилляр диам. 1,9 *мм*, длина 520 *мм*). Различают 3 модификации метода: 1) в конденсационном термогигрометре Р предварительно охлаждается до т-ры ниже точки росы и после конденсации на нем влаги В измеряется время, необходимое для нагревания рабочей жидкости на 1—2°; 2) в испарительном термогигрометре Р предварительно нагревается до т-ры выше т-ры В, покрывается влажным чехлом и определяется время охлаждения рабочей жидкости; 3) в конденсационно-испарительном термогигрометре для повышения чувствительности имеются два Р, с помощью которых исследуемый В одновременно обрабатывается холодной и нагретой влажными поверхностями. Рассмотрена теория приборов и приведены расчетные ф-лы для определения влажности В. А. Р.

64003. Психрометры и их роль в процессе искусственной сушки древесины. А н д р и а н о (Psihrometrele şi rolul lor în procesul de uscare artificială a lemnului. A n d r i a n o D.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1955, **4,** № 5, 185—189 (рум.; рез. русс.)

Описаны различные типы психрометров, их монтаж в сушильном канале; отмечены преимущества и недостатки. Наилучшими являются психрометры с манометрич. термометрами и термометрами сопротивления. З. Х.

64004. Об измерении вязкости непрозрачных жидкостей. А н д р и е в с к и й А. П., К а р е л и н Н. Н., Приборостроение, 1956, № 4, 24—25, 29

Описывается прибор для измерения вязкости непрозрачных жидкостей, работающий по методу определения скорости падения твердых шариков. Для фиксации положения шарика в трубке, заполненной испытуемой жидкостью, предлагается индукционный метод с применением ферромагнитных шариков, не требующий сложной аппаратуры и значительной затраты времени. Точность измерения индукционным методом не уступает точности визуального наблюдения. Отмечается, что описанная установка может быть использована для автоматич. регистрации изменения вязкости жидкости с течением времени, что необходимо, напр., при исследовании глинистых р-ров, при очистке масел, а также в ряде других случаев. Приведена одна из принципиальных схем такого автоматич. устройства, которое с некоторыми дополнениями может быть также использовано для регистрации изменения вязкости с изменением т-ры. М. Л.

64005. Физические методы регистрации незначительных количеств свободного хлора в газах. Э н д е р с (Physikalische Methoden zur registrierenden Messung geringer Gehalte an freiem Chlor in Gasen. E n d e r s D a n k w a r t), Chem. Technik, 1956, **8,** № 2, 67—71 (нем.)

Описываются два метода для регистрации незначительных кол-в активного хлора в газовых смесях. Приборы применялись преимущественно для наблюдения за р-циями при получении HCl (к-та) из хлора и водорода и при очистке сырого ацетилена из фосфорных и сернистых соединений хлорной водой. Для определения содержания Cl в произ-ве HCl (к-та) использовался УФ-колориметр, работающий по принципу измерения степени абсорбции хлором потока радиации УФ-области спектра с длиной волн 365 *мμ*. Приводятся две различные схемы прибора. Одна из них работает по принципу прямого измерения степени абсорбции. В качестве источника радиации используется ртутная лампа, регулировка энергии излучения которой производится автоматически. Кюветы изготавливаются из кварца. Приемником является селеновый фотоэлемент. Измерительный прибор — гальванометр. Второй прибор работает по дифференциальной схеме включения. Приемником радиации служит вакуумный фотоэлемент. Предусмотрена возможность устранения ложных показаний вследствие естественного старения фотоэлемента. Шкала приборов 0—0,3% или 0—3% Cl в объемных единицах. Описываются приборы для обнаружения следов Cl. Приборы основаны на фотоколориметрич. измерении степени окрашивания реагента в присутствии хлора. Реагентом является метилрот. Приборы работают как с селеновыми, так и с вакуумными фотоэлементами. Шкала 0—0,001% Cl в объемных единицах. Приводятся результаты испытаний приборов в лабор. и заводских условиях. М. Л.

64006. Газоанализатор для определения взрывоопасных концентраций паров этилированного бензина в воздухе. П е т р о в а М. А., Д е р е в я н к о Д. Г., Тр. науч. сессии Всес. н.-и. ин-та охраны труда, 1954 (1955), № 1, 218—227

Сообщается о результатах исследовательских работ по разработке поглотителя для защиты каталитич. нити прибора ЛИОТ от отравления ее парами тетраэтилсвинца. В качестве фильтрующего патрона для газоанализатора выбран иодный поглотитель, являющийся универсальным для всех сортов этилированного бензина. В результате проведенной работы в связи с применением фильтрующего патрона внесены некоторые конструктивные изменения в газоанализатор ЛИОТ: установлен ограничитель скорости пропуска воздуха через прибор и изменена конструкция корпуса прибора, в который вмонтирован фильтрующий патрон. Испытание прибора показало, что ошибка определения не превышала 2,1% от измеряемой величины. Прибор позволяет производить определение конц-ии паров бензина, как содержащего добавки этиловой жидкости, так и без этих добавок. М. Л.

64007. Измерение pH. М е т к а ф (Help in controlling pH. M e t c a l f e L y n e S.), Mod. Text. Mag., 1956, **37,** № 2, 48, 50 (англ.)

Описаны набор индикаторов и компаратор для колориметрич. определения pH. Л. Б.

64008. Методика расчета автоколебаний в пневматических регуляторах. А б д у л л а е в А. А., Н а д ж а ф о в Э. М., Автоматика и телемеханика, 1956, **17,** № 3, 195—210

Разработана методика приближенного расчета автоколебаний в пневматич. регуляторах типа 04. Предложены упрощенные модели для исследования автоколебаний в этих регуляторах.

64009. Пневматическая система регулирования. К е н н е д и (Power generation streamlined. K e n n e d y J o h n J.), Instrumentation, 1955, **8,** № 1, 18—19 (англ.)

На тепловой станции мощностью 110 *Мвт* установлен центральный щит управления с мнемосхемой. Все дистанционные замеры и регулирование пневматич. Регистрация производится малогабаритными пневматич. приборами типа Tel-O-Set фирмы Brown. Эти приборы имеют 2 измерительные системы и могут записывать два параметра на ленточной диаграмме шириной 75 *мм*. В однозаписных приборах 2-й сильфон служит для указания положения клапана или для указания заданного значения регулятора. Регистрация т-ры подшипников и т-ры в котле производится стандартными электронными потенциометрами и мостами,

помещенными сзади щита управления. Один прибор регистрирует и сигнализирует отклонение от заданных значений до 16 точек. И. И.

64010. Телеизмерения и автоматика в водоснабжении и канализации. Досон (Telemetering and automation in the water and sewage field. Dawson H. C.), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 9, 27—28, 60, 62—63 (англ.)

Краткий историч. обзор развития техники телеизмерений и автоматики в водоснабжении и канализации в Великобритании и Канаде. Приведены данные об измерительных системах, поставляемых различными фирмами. А. Л.

64011. Автоматизация производства гальванопокрытия. Силман (Automation in the plating industry. Silman H.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, **8**, № 3, 91—94 (англ.)

Обзор состояния автоматизации произ-ва гальванопокрытий в США. А. Л.

64012. Автоматическое регулирование в химической промышленности. Слётелберг (Automatisk reglering inom en kemisk industri. Sleutelberg G. J.), Tekn. tidskr., 1955, **85**, № 46, 1031—1032 (швед.)

Описывается автоматич. регулирование дистилляционных колонн. Б. К.

64013. Пути автоматизации цеха известково-обжигательных печей содового завода. Коробчанский Е. Е., Грязнов Ю. Н., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1955, **8**, № 109—118

Изложение работ Всес. ин-та содовой пром-сти по автоматизации цеха известково-обжигательных печей содового з-да. Приведены данные о работе опытной заводской установки автоматич. контроля и дистанционного управления одной известково-обжигательной печью и перспективная схема комплексной автоматизации всего цеха. А. Л.

64014. Автоматическое регулирование в процессе приготовления отбеливающих растворов гипохлорита. Бальдассини (Regolazione automatica nei processi di preparazione di soluzioni candeggianti all'ipoclorito. Baldassini Luciano), Misure e regolaz., 1956, **4**, № 1, 37—38 (итал.)

Окислительно-восстановительный потенциал среды в реакторе измеряется электронным потенциометром с пневматич. регулятором, воздействующим на клапан, установленный на линии подачи хлора в реактор. З. Х.

64015. О применении командного электропневматического прибора в схемах программного регулирования. Андрашников Б. И., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 42—44

Описывается модернизированная схема автоматич. регулирования процесса вулканизации резиновой обуви в котлах под давлением, разработанная Н.-и. ин-том резиновых изделий широкого потребления. Схема обеспечивает достижение определенных значений т-р в пределах установленных выдержек времени. При оптимальных значениях параметров процесса параллельная работа КЭП и автоматич. уравновешенного моста обеспечивает миним. время проведения операций цикла вулканизации. При циклич. режимах, аналогичных режиму вулканизации резиновой обуви, совместная работа КЭП и контрольно-измерительной аппаратуры, снабженной контактными устройствами, позволяет осуществить программное регулирование без применения спец. и сложных регуляторов для проведения процесса в целом. М. Л.

64016. Автоматизация непрерывной линии отжига ленточной стали. Чеймберлин (Instrumentation for a continuous strip steel annealing line. Chamberlin A. B., Jr), Instrum. and Automat., 1956, **29**, № 2, 285—287 (англ.)

Система автоматизации улучшает качество поверхности обрабатываемого материала при значительной экономии времени. Линия имеет производительность от 3,5 до 7,5 *т/час*. Автоматически регулируется т-ра печи (с соответствующими защитными устройствами) в 6 зонах, кроме того, регистрируется т-ра этих зон и радиационных нагревательных труб; расход газообразного топлива и газа, создающего атмосферу в зоне отжига; давление в зоне отжига и т-ра отжигаемой ленты. В качестве топливного газа применяются коксовый газ, лишенный серы, или природный газ. Для того, чтобы при переходе с одного газа на другой не приходилось менять калибровку расходомеров, давления этих газов поддерживаются различными так, чтобы компенсировать разницу в плотностях. Измеряется (вручную) содержание горючих газов в атмосфере отжига и т-ра точки росы этой атмосферы. В дополнение к 6 термопарам, измеряющим т-ру ленты, установлен радиационный пирометр для контроля т-ры последней зоны. В этом процессе на отжиг ленты требуются секунды по сравнению с периодич. процессом, где требуются часы. И. И.

64017. Автоматизация газовой промышленности. Часть II—VI. Линфорд, Фармер (Instrumentation and the gas industry. Part 2—6. Linford A., Farmer G. C.), Gas. J., 1955, **283**, № 4806, 137—140; № 4807, 200—202; № 4808, 257—259; № 4809, 323—325; № 4810, 383, 384 (англ.)

Обзор. Схемы автоматизации, измерительные и регулирующие приборы, применяемые в газовой пром-сти. Часть I см. РЖХим, 1956, 28032. А. Л.

64018. Автоматизация бумажной фабрики. Пауэлл (Instrumentation — a major factor at Bowaters Tennessee Mill. Powell James K.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 19, 1569, 1570, 1572, 1574, 1576 (англ.)

Подробно описаны средства автоматич. контроля и регулирования процессов на бумажной ф-ке в Теннеси (США). Ю. П.

64019. Выбор регулирующих устройств для бумагоделательной машины. Косбан (Ausgewählte Regeleinrichtungen an der Papiermaschine. Kosbahn Th.), Regelungstechnik, 1956, **4**, № 3, 54—58 (нем.; рез. англ.)

Описываются новые методы и приборы для измерения и регулирования толщины бумажной ленты, ее влажности и скорости протягивания бумаги через вальцы. М. Л.

64020 П. Способ и прибор для автоматического измерения объема жидкостей. Шмидт (Sätt och anordning för att automatiskt avmäta noggrant bestämda vätskemängder. Schmidt A.). Швед. пат. 151564, 20.09.55

Патентуется конструкция объемного парц. счетчика жидкости. К. Г.

64021 П. Дозатор для жидкостей. Беккер (Liquid dosing apparatus. Bekker J. C.). Австрал. пат. 163124, 16.06.55

Устройство для дозирования жидкости, подаваемой из напорного бака с переливом, отличается тем, что высота перелива устанавливается роторным расходомером пропорционально скорости вращения этого расходомера. И. И.

64022 П. Анализатор кислорода. Ричардсон (Oxygen analyzer. Richardson Robert D.) [The Hays Corp.]. Пат. США 2728217, 27.12.55

Термомагнитный газоанализатор кислорода отличается конструкцией системы термостатирования чувствительного элемента. Для получения оптимального

режима по т-ре применена камера с холодильным устройством. И. И.

64023 П. Метод и прибор для определения концентрации ионов водорода по электрометрическому способу. Рёдер (Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auf elektrometrischem Wege. Roeder Georg). Пат. ФРГ 910000, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8464 (нем.)]

Определение конц-ии ионов водорода по электрометрич. способу состоит в том, что из ряда стандартных электродов сравнения с известным потенциалом, смотря по обстоятельствам, один вводится в контакт с исследуемым в-вом и измеряется разность потенциалов. М. Л.

См. также: Контроль состава 62311, 62035. Контроль общетехнич. параметров 62208, 63808.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

64024. Всепольская конференция по гигиене труда в Люблине. Секурацкий (Ogólnokrajowa konferencja higieny pracy w Lublinie. Sekuracki F.), Med. pracy, 1953, **4**, № 6, 458—460 (польск.)

64025. Основные положения в области безопасности труда при работах с газом. Части I, II. Диксон, Каммингс (The fundamental arrangements for safety on gas works. Part I. Dixon J. E., Gummings W.), Gas World, 1954, **140**, № 3670, 1535—1537; № 3671, 1589—1593 (англ.)

I. Организационные вопросы техники безопасности в соответствии с требованиями фабричного законодательства.

II. Рассмотрена система профилактич. надзора за действующими газовыми установками и за проектированием и монтажом новых установок. Приводится схема расследования несчастных случаев и ф-лы их статистич. обработки с целью установления наиболее опасных участков произ-ва. Рассмотрены вопросы инструктажа работающих на установках и пропаганды профилактич. мероприятий по технике безопасности (плакаты, фильмы и т. д.). И. С.

64026. Ортоэргические профессиональные дерматозы, химические, физические и паразитарные. Лапьер (Les dermatoses professionnelles orthoergiques, chimiques, physiques et parasitaires. Lapiere S.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S27—S28 (франц.)

К «ортоэргическим» дерматозам (Д) отнесены Д, не связанные с повышенной чувствительностью организма. Дана классификация профессиональных Д, вызванных прямым раздражающим действием хим. в-в (особо выделены в-ва растительного происхождения), механич. и физ. факторами (излучение), паразитами (чесоточный клещ). Степень воздействия определяется индивидуальными свойствами субъектов (раса, пигментация кожи, состояние здоровья), присутствием фотосенсибилизаторов (нафталин, фенол, антрацен и т. д.) и др. С. Я.

64027. Исследование поглощения свинца организмом рабочих при производстве электрических аккумуляторов. Мейерс (Lead absorption experiences in the manufacture of electric storage batteries. Meyers Gilbert B.), Industr. Med. and Surg., 1956, **25**, № 1, 4—9 (англ.)

Приводятся результаты медицинского обследования рабочих крупного аккумуляторного з-да (определялось кол-во эритроцитов в крови, содержание порфирина и Pb в моче). У 85% рабочих содержание свинца в моче было $<0{,}15$ *мг/л*, у 12% — 0,15—0,20 *мг/л* (что является признаком опасности отравления), у $2{,}8\% >$ 20 *мг/л*, для 6% необходимо было дополнительное исследование Pb в крови. Описана клинич. картина отдельных редких случаев выраженной свинцовой интоксикации. Профилактика свинцового отравления на произ-ве аккумуляторов требует оздоровления воздушной среды, медицинского наблюдения за рабочими и воспитательных мер. Б. Г.

64028. Вопросы гигиены при работе с фтором и его соединениями. Ларджент, Ларджент (The hygienic aspects of fluorine and its compounds. Largent Edward J., Largent Katherine W.), Amer. J. Public Health, 1955, **45**, № 2, 197—202 (англ.)

Обзор литературы. Кратко рассмотрено произ-во и применение неорганич. и органич. фтористых соединений, их вредность и вопросы очистки воздуха от указанных соединений. Библ. 10 назв. Ю. С.

64029. Промышленное применение соединений фтора и щавелевой кислоты. Клодер, Шеланский, Габриэл (Industrial uses of compounds of fluorine and oxalic acid. Klauder Joseph V., Shelanski Louis, Gabriel Karl), Arch. Industr. Health, 1955, **12**, № 4, 412—419 (англ.)

Приведен обзор работ по изучению токсич. действия фтористых соединений и щавелевой к-ты. Установлено, что раздражающее действие на кожу оказывает даже 1—2%-ный HF. Степень ожогов зависит от конц-ии HF и времени воздействия. С кожи HF удаляют водой, разб. NH_4OH и насыщ. р-ром $NaHCO_3$. Для лечения ожогов рекомендуются ванны и компрессы из 70%-ного спирта и насыщ. р-ра $MgSO_4$. Хорошие результаты дают инъекции 10%-ных р-ров глюконово- и левулиновокислого Ca. Рассасывание Ca ускоряют добавлением 0,25%-ного р-ра сульфолауриновокислого Na Опыты на кроликах показали, что раздражающее действие на кожу оказывают р-ры HF ($\geqslant 6\%$) и насыщ. р-ры $C_2H_2O_4$ ($\sim 9{,}0\%$). При поражениях р-рами $C_2H_2O_4$ также рекомендуется кальциевая терапия. Библ. 23 назв. С. Я.

64030. Токсикология пластических веществ с точки зрения промышленной гигиены. Лефо (La toxicologie des matières plastiques en rapport avec l'hygiène industrielle. Lefaux R.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 6, 554—558 (франц.)

Описано токсич. действие органич. соединений, применяемых в пром-сти пластич. в-в. Наиболее опасными являются мономеры: акриловый нитрил (предельно допустимая конц-ия (ПДК) $\sim 0{,}08$ *мг/л*), стирол (ПДК $<0{,}1$—0,2 *мг/л*), хлористый винил (ПДК 1,28 *мг/л*), бутадиен, гексаметилендиамин и др. Эти в-ва вызывают дерматиты, раздражение слизистых оболочек глаз и органов дыхания, нарушение деятельности центральной нервной системы. Из р-рителей наиболее опасными считаются C_6H_6 и CS_2, для которого ПДК во Франции принята <30 $\gamma/л$, а в США 62 $\gamma/л$. Указаны также особенности действия фосфорных эфиров, хлорированных ароматич. углеводородов, продуктов конденсации формальдегида со смесью α- и β-нафтиламинов и др. Опасность интоксикации устраняется герметизацией аппаратуры, установкой местных отсасывающих устройств, введением в произ-во менее вредных

р-рителей (напр. замена бензола циклогексаном, трихлорэтиленом, толуолом или изопропилбензолом). С. Я.

64031. Вопросы промышленной гигиены в производстве пластических материалов. Роджерс (Industrial hygiene problems in the field of plastics. Rogers Jack C.), Arch. Industr. Health, 1955, **12**, № 4, 470—471 (англ.)

Описан процесс произ-ва полиэфирных смол с прибавлением в качестве катализаторов стирола (С), перекиси метилэтилкетона (М) и нафтеновокислого кобальта. С точки зрения промышленной гигиены наиболее вредными являются пары С. Содержание С в воздухе производственных помещений достигало 700 *мл/м*³ при максимально допустимой конц-ии 200 *мл/м*³. Наиболее интенсивно пары С выделяются при смешении смолы и катализатора из равных частей С и М. Считают, что С вызывает дерматиты вследствие своего обезжиривающего действия. С. Я.

64032. Опасность возникновения дерматитов на новых производствах некоторых пластических материалов. Бори, Лекок, Негри (Du risque dermatologique dans les nouvelles fabrications de certaines matières plastiques. Bory R., Lecocq J., Negri R.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S102—S107 (франц.)

На произ-вах пластич. материалов профессиональные дерматиты были обнаружены у 50% рабочих. Причиной возникновения их являлись полиамины, применяемые в качестве смолозатвердителей. Профилактич. мероприятия сводятся к работе в закрытых камерах, возможно более полному улавливанию пыли, к применению средств индивидуальной защиты (перчатки, защитные пасты, спец. кислые мыла). С. Я.

64033. Раковые заболевания у работников химической промышленности. Бил (Rakovina v chemickém průmyslu. Bil M.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 9, 395—397 (чеш.)

Кратко изложена история изучения заболевания; особое внимание уделено возникновению рака мочевого пузыря у рабочих, занятых на произ-ве красителей. По данным фирмы Clayton Aniline Co. в 60% случаев рак мочевого пузыря наблюдался у рабочих, приступивших к работе в возрасте до 30 лет, в 26% — в возрасте 31—40 лет, в 14% — после 40 лет. Кратко разобраны меры профилактики. И. С.

64034. О травматизме в бумажной промышленности. Карльборг (Paperiteollisunuden työtapaturmista. Carlborg E.), Suomen puutalous, 1956, № 1, 9—12 (фин.)

Приводится статистика травматизма за 1954 г. на 4 финских бумажных ф-ках. Всего в бумажной пром-сти Финляндии в 1954 г. отмечено 12,8 случаев травмы на 100 постоянных рабочих. Приводятся примеры различных мероприятий по улучшению охраны труда. М. Т.

64035. О ядовитости древесины некоторых тропических деревьев. Бомер (Que faut-il croire de la toxicité de certains bois tropicaux? Baumer Michel), Bois et forêts trop., 1955, № 13, 27—36 (франц.)

У рабочих, обрабатывающих древесину некоторых тропич. деревьев (тик, секвойя, палисандр, розовое дерево и др.), могут возникать явления интоксикации, дерматиты. Ввиду того, что токсичность этих деревьев выявляется только на особо чувствительных людях, она не может служить препятствием для использования древесины. Предложены простые и дешевые местные отсасывающие устройства (приводятся фотографии), устраняющие опасность отравления рабочих, обрабатывающих такую древесину. Библ. 44. назв. К. Б.

64036. Результат воздействия тепла на рабочих рудников с учетом потери организмом воды и электролитов. Политцер, Барри, Кинг (The effect of heat stress on mine workers with regard to loss of water and electrolytes. Politzer Walter M., Barry Michael E., King Artur), S Afric. J. Med. Sci., 1954, **19**, № 4, 155—160 (англ.)

У 81 шахтера, работавшего на глубине 1200 *м* на руднике Св. Елены в Оранжевой республике, определялся вес, кровяное давление, содержание форменных элементов в периферич. крови; производился хим. анализ сыворотки (содержание мочевины, хлоридов, протеинов), пота, мочи (содержание хлоридов, уд. вес). Наблюдения проводились в самое жаркое время года (декабрь 1953 и январь 1954 г.). Условия работы: 30° по сухому термометру, 29° по влажному, при относительной влажности 92%. Состояние здоровья всех обследуемых в течение испытательного периода было хорошим, лишь немногие жаловались на то или другое недомогание. Установлено, что восстановление потери воды и солей полностью происходит в течение 18 час. после смены; не было обнаружено вредных последствий временной недостаточности хлоридов. Сделан вывод о том, что рудничным рабочим не угрожает ни тепловое изнурение, ни тепловой удар. Н. С.

64037. Защита от рентгеновских и гамма-лучей. Доманус (Ochrona przed promieniami Roentgena i gamma. Domanus Józef), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 11, 345—353 (польск.; рез. русс.)

Приведены основные сведения по защите рабочих от вредного воздействия рентгеновских и γ-лучей при просвечивании материалов в пром-сти. Рассмотрены допустимые дозы облучения и результаты медицинских осмотров, проводимых на основании обязательных постановлений. Указано, что к работе могут допускаться только лица со следующими показателями периферич. крови: для мужчин — гемоглобина ⩾80%, эритроцитов ⩾4,5 млн. в *μл*, лейкоцитов ⩾6000 в *μл*; для женщин — гемоглобина ⩾75%, эритроцитов ⩾4 млн в *μл*, лейкоцитов ⩾5000 в *μл*. Приведены основы расчета защитных экранов из свинца, свинцового стекла и резины, железа, баритобетона и кирпича. Даны ф-лы и графики для определения безопасных расстояний от источников излучения в зависимости от вида и энергии излучения. Радиоактивные изотопы разделены по возрастанию опасности на 3 группы: 1-я — Na^{24}, K^{42}, Cu^{64}, Mn^{52}, As^{76}, Kr^{85}, Hg^{197} — высоко токсичны, начиная с 10 *μ кюри*; 2-я — H^{3}, C^{14}, Na^{22}, P^{32}, S^{35}, Cl^{36}, Mn^{54}, Fe^{59}, Co^{60}, Sr^{89}, Cb^{95}, Ru^{103}, Ru^{104}, Te^{129}, J^{131}, Cs^{137}, Ba^{140}, La^{140}, Ce^{141}, Pr^{143}, Na^{147}, Au^{198}, Hg^{203}, Hg^{205} — высоко токсичны, начиная с 1 *μкюри*; 3-я — Ca^{45}, Fe^{55}, Sr^{90}, Y^{91}, Zr^{95}, Ce^{144}, Pm^{147}, Bi^{210} — высоко токсичны, начиная с 100 *μкюри*. С. Я.

64038. Пыль при добыче силикатных материалов в карьерах и способы борьбы с ней. Чежовский (Pył w przemyśle kamiennym i sposoby jego zwalczania. Czeżowski Adam), Mater. budowl., 1953, **8**, № 8, 214—220 (польск.)

64039. Эффективность сгорания топлива, анализаторы дымовых газов и загрязнение атмосферного воздуха. Фаркуар (Combustion efficiency, flue gas analysers and atmospheric pollution. Farquhar J. C.), Fuel Econ. Rev., 1956, **34**, 73—78 (англ.)

Рассматриваются процессы топочного горения (ТГ) с точки зрения полноты использования подаваемого для горения воздуха. Приведены схема и краткое описание регистрирующего кислородного анализатора непрерывного действия. Рассматривается влияние правильного ведения процессов ТГ на загрязнение атмосферного воздуха дымовыми газами. Ю. С.

64040. Загрязнение атмосферы при переработке и использовании горючего. Падовани (L'inquinamento atmosferico dovuto all'uso o alla lavorazione dei combustibili. Padovani C.), Riv. combust., 1955, **9**, № 3, 179—209 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. З. Б.

64041. К вопросу о методах исследования при помощи поглотителей загрязнений атмосферы промышленными газами. Фузароли, Фоски (Puntualizzazione dei sistemi applicati per lo studio degli inquinamenti atmosferici da gas industriali a mezzo di apparecchi di assorbimento. Fusaroli A., Foschi A.), Riv. ital. igiene, 1955, **15**, № 3—4, 104—116 (итал.; рез. англ.)

Для поглощения H_2S использовался р-р $Cd(NO_3)_2$; для определения CS_2 — р-р триэтаноламина, диэтиламина, $Cu(CH_3COO)_2$ и C_2H_5OH в этиленгликоле (желтое окрашивание в присутствии CS_2); для определения SO_2 — слабый р-р H_2O_2 или р-р крахмала с добавлением небольшого кол-ва J; для определения окислов азота — р-р $NaCO_3$ с добавлением H_2O_2 и последующим титрованием образующейся HNO_3 по фенолдисульфоновому методу. З. Б.

64042. Изучение пригодности различных пылеизмерительных приборов для исследования минеральных пылей в производстве. Хазенклевер (Untersuchungen über die Eignung verschiedener Staubmeßgeräte zur betrieblichen Messung von mineralischen Stäuben. Hasenclever D.), Staub, 1955, № 41, 388—435 (нем.)

64043. Применение камер каталитического окисления в борьбе против загрязнения воздуха.— (Použití katalytičké oxydace v boji proti znečištěnému ovzduší.—), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, **5**, № 12, 366 (чеш.)

Камера Гудри, состоящая из двух фарфоровых плиток, между которыми установлено 70 вертикальных фарфоровых стержней, покрытых слоем катализатора (платино-глиноземного), окисляет пропускаемые через нее компоненты отходящих газов, в том числе частицы смолы и сажи до водяного пара и углекислоты. Способ применим к выхлопным газам двигателей внутреннего сгорания и в других случаях. Е. С.

64044. Гидравлическая схема безопасного управления работой пресса. Стюарт (Safety features of hydraulic control circuits. Stewart H. L.), Plant Engng, 1953, **7**, № 8, 93—95 (англ.)

Описана гидравлич. схема управления прессом, в соответствии с которой рабочий может привести его в действие только путем одновременного нажатия двух пусковых кнопок обеими руками, что исключает возможность попадания в пресс руки рабочего в период пуска пресса. Ю. С.

64045. Воспламенение взрывчатых смесей паров нефтепродуктов и нефтяных газов с воздухом от электрической искры размыкания. Енгибарова Р. Н., Вольпе С. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та по техн. безопас. М-ва нефт. пром-сти СССР, 1955, вып. 8, 84—98

Воспламеняющая способность электрич. искры при прохождении ее через взрывчатую паро- или газовоздушную смесь зависит от параметров электрич. цепи. При соответствующем подборе параметров может быть создана искробезопасная система (ИС), не требующая при работе во взрывоопасных помещениях электрооборудования во взрывозащищенном исполнении или выноса его в безопасное помещение. Приведена схема установки и описана методика определения взрыва смеси паров нефтепродуктов с воздухом. В результате опытов (свыше 2000) установлены миним. величины воспламеняющего (переменного и постоянного) тока напряжением до 100 *в* при индуктивности в цепи 0,01—0,5 *гн*. Для смесей воздуха с парами бензина, бензола и естественным газом $J_{мин}$(перем.) 0,200—0,050*а*, $J_{мин}$(пост.) 0,350—0,075 *а*; смесей воздуха с сухим газом пиролиза соответственно 0,150—0,050 *а* и 0,275—0,050 *а*; смесей с газами термич. крекинга 0,175—0,075*а* и 0,350—0,075 *а*. Согласно нормам конструирования ИС для применения в подземных выработках каменноугольных шахт, запас надежности на искробезопасность принят равным 2,5 *в*. Графики, показывающие зависимость минимальных величин воспламеняющих токов от индуктивности цепи для взрывчатых смесей нефтяных газов и нефтепродуктов с воздухом, могут быть использованы для проектирования ИС. Б. Т.

64046. Сера как причина взрывов и пожаров. Валло, Сальмон (Le soufre, agent d'explosion et d'incendie. Vallaud A., Salmon P.), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 2, 340—343 (франц.)

Пожары и взрывы, возникающие вследствие воспламенения смеси мелкодисперсной серы с воздухом, могут происходить в результате появления искр при трении или ударе металлов друг о друга, образования электростатич. разрядов, при прохождении электрич. тока и т. д. Указаны меры предупреждения пожаров и взрывов (предотвращение пылеобразования, надежное заземление оборудования и пр.), а также меры подавления пожара или ограничения области его распространения. М. Ф.

64047. Водяной туман как гасящая среда в промышленности. Послт (Vodní mlha jako hasicì prostředek v průmyslu. Poslt Bohuslav), Chem. průmysl, 1955, 5, № 12, 523—524 (чеш.)

Применение воды, распыленной до степени тумана, вместо обычной струи, позволяет в сотни раз увеличивать поверхность водяной завесы. При гашении пожаров водяным туманом у горящих материалов отнимается такое кол-во тепла, что т-ра их часто падает ниже т-ры воспламенения смеси их с воздухом, и при этом затрудняется доступ к ним кислорода. Приведены различные конструкции распыляющих форсунок. Водяной туман с успехом применяется для тушения некоторых воспламенившихся хим. материалов, текстиля, масел, бензина, нитроцеллюлозы, целлулоида и пр. Е. С.

64048. О причинах взрывов на предприятиях и в лабораториях. Ямомото (工場および實驗室における爆發.山本祐德），化學と工業， Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1954, **7**, № 8, 311—322 (япон.)

64049. Изучение причин взрывов при растворении расплавленной соды. Саллак (An investigation of explosions in the soda smelt dissolving operation. Sallack John A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 10, 114—118 (англ.)

При растворении в сырых щелоках (Щ) расплавленной Na_2CO_3, поступающей в виде струи из плавильной печи, иногда возникают взрывы. Результаты лабор. исследования показали, что на частоту и интенсивность взрывов влияет: состав плава (П) и степень раздробления струи, т-ра и состав Щ. Установлено, что наиболее бурные взрывы возникают при наличии в П $>5\%$ NaCl или $>10\%$ NaOH. Повышение т-ры Щ способствует снижению как частоты, так и силы взрывов. Недостаточное раздробление струи П способствует возникновению взрывов, поскольку скорость парообразования при соприкосновении массы П с Щ в ограниченном участке может превысить скорость выделения пара с поверхности р-ра Щ. В лабор. модифицированной установке для растворения П предусмотрено рассеяние струи П паром, а также ряд других меро-

приятий, предупреждающих возникновение взрывов. Приведены таблицы и графики статистич. данных по возникновению взрывов при растворении П в зависимости от содержания в нем NaCl и NaOH, а также от начальной т-ры воды, примененной вместо Щ. Б. Т.

64050. **Меры предосторожности при употреблении жидкого пропана для охлаждения биологических образцов. Стивенсон** (Caution in the use of liquid propane for freezing biological specimens. Stephenson John L.), Nature, 1954, **174**, № 4422, 235 (англ.)

Указывается на возможность образования взрывоопасной смеси жидкого пропана с жидким O_2 (конденсирующимся из воздуха) при ожижении пропана с помощью жидкого N_2. Для предотвращения образования жидкого O_2 рекомендуется проводить ожижение пропана при т-ре не ниже —180°. А. С.

64051. **Наземные транспортные средства на заводах взрывчатых веществ. Шмуттермайер** (Flurfördermittel in Sprengstoffbetrieben. Schmuttermaier L.), Explosivstoffe, 1955, **3**, № 3/4, 54—55 (нем.)

Описана безопасная конструкция аккумулятора для электрокар, предназначенных для внутризаводской транспортировки взрывчатых в-в. М. Ф.

64052. **Вытяжная вентиляция в производстве вискозного волокна. Елен, Опль, Таурек** (Studium ovzduší ve výrobnách viskosových vláken. Jelen B., Oppl L., Taurek J.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 70—73 (чеш.; рез. русс., англ.)

Так как причиной превышения максимально допустимых конц-ий сероуглерода в воздухе прядильных цехов является недостаточный отсос воздуха от машин (прокатных станков, ванн и т. д.) и недостаточная подача свежего воздуха, а также несоблюдение технологич. режима, то предлагается ряд мер для устранения этих недостатков по отдельным видам оборудования. Е. С.

64053. **Успехи в технике кондиционирования воздуха. Вальтер** (Progress in air conditioning. Walter Leo), Text. Weekly, 1953, **52**, № 1339, 1532, 1534 (англ.)

Кондиционирование воздуха проводится с автоматизированным контролем его очистки, подогрева или охлаждения, осушки или увлажнения (в зависимости от сезонных и атмосферных условий). Приведены технич. условия для кондиционирующих устройств, применяемых в текстильной пром-сти. Проведено сравнение централизованных и индивидуальных установок для кондиционировния, причем предпочтение отдано последним. Ю. С.

64054. **О применении стеклянных труб в санитарной технике. Сапожников М. М.,** Гигиена и санитария, 1954, № 7, 19—22

С целью экономии цветных и черных металлов проводятся обширные исследования по применению стеклянных труб в различных отраслях пром-сти и коммунального хозяйства (напр. фекальноканализационные сети). Трубы выдерживают т-ру от —50° до 150° при давл. 4—8 *ат*, коррозионностойки, обладают гладкой поверхностью стенок, не задерживающей илистых осадков и легко поддающейся промывке. Уложенные в земле трубы благодаря диэлектрич. свойствам не подвергаются действию блуждающих токов. Приводится состав стекломассы, применяемой для произ-ва труб, способы их соединения и временные технич. условия эксплуатации труб. И. Л.

64055 К. **Техника безопасности и гигиена труда при бронзировании, в гальванотехнике и литейном деле. Дзиковский** (Bezpieczeństwo i higiena pracy w rzemiośle brazowniczym, galwanizerskim i odlewniczym. Dzikowski A.; Warszawa, PWT, 1954, 63 s., il., 4 zl.) (польск.)

64056 Д. **Экспериментальные материалы к гигиенической характеристи кеметилового эфира фенилкарбаминовой кислоты, предложенного для задержки прорастания картофеля. Орлова Н. В.** Автореф. дис. канд. биол. н., Акад. мед. наук СССР, М., 1956

64057 Д. **Поглощение стеклами излучения в инфракрасной части спектра при высоких температурах. Стерлядкина Е. К.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1956

64058 П. **Сухой огнетушитель. Гайз** (Apparatus for fluidizing and releasing fire-extinguishing dry chemical. Guise Arthur B.) [Ansul Chemical Co.]. Пат. США 2720270, 11.10.55

Сухой огнетушитель для выброса в атмосферу сухих псевдоожиженных химикалий снабжен приспособлением, обеспечивающим начало выброса их только при достижении в аппарате определенного давления С. К.

См. также: Отравления и борьба с ними 62143, 62936, 63267, 63279. Борьба с запыленностью воздуха 62024, 62367, 62601. Пожары и взрывы 61074, 61075, 61077—61079, 62609, 63348.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

T

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 11/XII 1956 г. Формат бумаги 84×108[1]/[16]. Бум. л. 15[3]/[4] Печ. л. 51,66
Уч.-изд. 88,6 Тираж 4875. Зак. 802

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

74

Цена 22 р. 50 к.